

ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ

УДК 539.194:535.37

В.Я. АРТИХОВ, О.К. БАЗЫЛЬ, Г.В. МАЙЕР

**СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ
o-АМИНОФЕНОЛОВ РАЗНЫМИ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ¹**

Методом INDO со специальной спектроскопической параметризацией и методом на основе теории функционала плотности (программа ADF) рассчитаны электронно-возбужденные состояния *o*-аминофенола и его производных. Проведено сравнение результатов квантово-химических расчетов со спектрами поглощения изученных соединений. Установлено, что применяемый нами для исследования фотофизики органических молекул метод INDO дает вполне удовлетворительные результаты по энергиям и интенсивностям радиационных электронных переходам в исследованных соединениях.

Ключевые слова: производные *o*-аминофенола, электронные спектры поглощения, электронно-возбужденные состояния, квантово-химические расчеты.

Введение

В настоящее время квантово-химические расчеты электронного строения и физико-химических свойств органических соединений проводятся в рамках различных подходов: полуэмпирическими методами теории Хартри – Фока – Рутана, *ab initio* методами теории Хартри – Фока – Рутана и методами на основе теории функционала плотности. Традиционно две последние группы методов рассматриваются как «чисто теоретические». При этом обычно считается, что расчеты физико-химических свойств органических соединений этими методами дают более достоверные результаты и, в принципе, могут быть выполнены с любой точностью. Для повышения точности современные теоретические методы постоянно пополняются поправками различного типа, в том числе и полуэмпирическими по существу. Неоднократные предложения М. Дьюара провести объективное сравнение преимуществ и недостатков полуэмпирических и *ab initio* методов для решения практических химических проблем были проигнорированы [1]. Долгое время полагалось, что основным недостатком теоретических методов, даже после разработки программ на основе теории функционала плотности, является большое машинное время вычислений. Надежды на исправление ситуации до сих пор связаны, в основном, с прогрессом вычислительной техники. Напомним, что аналогичная ситуация была в 70-е годы прошлого века с полуэмпирическими методами расчета молекул. К настоящему времени из большого числа этих методов в вычислительной практике используется всего несколько методов. Отличительной особенностью этих методов является их проблемная ориентированность. Они целенаправленно создавались для решения определенных конкретных проблем в определенном классе (классах) органических соединений. Таковы, например, методы, созданные под руководством М. Дьюара. На основе этого подхода нами был создан пакет квантово-химических программ INDO [2] со специальной спектроскопической параметризацией [2]. Пакет разрабатывался для решения проблем фотоники ароматических и гетероароматических соединений и успешно используется в течение многих лет [3].

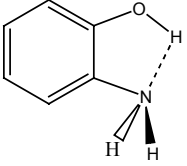
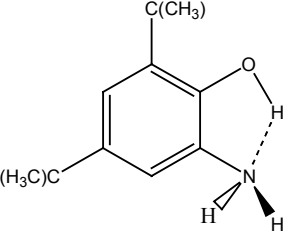
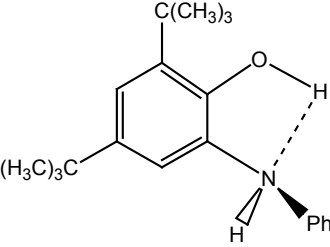
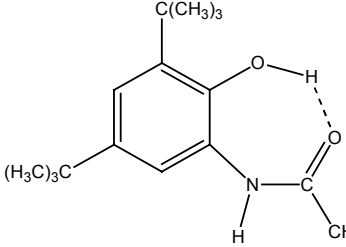
Сравнение результатов квантово-химических расчетов методом INDO [2] и пакетом программ ADF на основе функционала плотности [4] было проведено на изучении спектров поглощения *o*-аминофенола и его производных. Известно, что многие производные аминофенолов (АФ) являются эффективными антиоксидантами, способны изменять направленность протекания свободно радикальных процессов и проявляют антивирусную активность.

Расчеты выполнялись на ПК с 4-ядерным процессором и 4 Гбайт оперативной памяти.

Структурные формулы исследованных соединений приведены в табл. 1.

¹ Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 10-03-90008 Бел_а и гранта Президента РФ (НШ-4297.2010.2).

Исследованные производные *o*-аминофенола

Обозначение соединения	Структурная формула и название
АФ0	 <chem>Nc1ccccc1O</chem> <i>o</i> -аминофенол
АФ1	 <chem>Cc1c(C(C)(C)C)cc(N)c1O</chem> 2-амино-4,6-ди- <i>т</i> -бутилфенол
АФ2	 <chem>Cc1c(C(C)(C)C)cc(Nc2ccccc2)c1O</chem> 2-анилино-4,6-ди- <i>т</i> -бутилфенол
АФ3	 <chem>CC(=O)Nc1c(C(C)(C)C)cc(O)c1C(C)(C)C</chem> N-(3,5-ди- <i>т</i> -бутил-2-гидроксифенил)ацетамид

Результаты и их обсуждение

Из структуры соединений и теории водородной связи следует, что во всех изученных молекулах возможно образование внутримолекулярной водородной связи (ВВС) между аминной и гидроксильной группой. Согласно данным ИК-спектроскопии и квантово-химических исследований [5], в *o*-аминофенолах могут образовываться ВВС типа O–H···N или N–H···O, так как группа OH может быть как донором, так и акцептором протона. Из-за структурных особенностей АФ1 ВВС O–H···N или N–H···O не могут реализоваться одновременно в молекулярной структуре одной геометрии. Для каждого из типов ВВС существует своя конформация молекулы. Образование ВВС типа N–H···O возможно только в плоской молекуле. В этом случае группы NH₂, OH и бензольное кольцо *o*-аминофенола располагаются в одной плоскости. Напротив, ВВС типа O–H···N реализуется в структуре, когда плоскость аминогруппы перпендикулярна плоскости бензольного кольца. В молекуле АФ3, согласно [5], возможна только одна молекулярная структура, в которой остов молекулы следует считать плоским. В данной молекуле возникает ВВС типа O–H···O=C.

В начале были проведены расчеты молекулы АФ0 при вариации набора базисных функций. Результаты расчетов представлены в табл. 2. Экспериментальные данные взяты из работы [6], где были исследованы растворы *o*-аминофенола в гексане. Напомним, что, согласно принципу Франка – Кондона, энергии должны сопоставляться с максимумами соответствующих полос спектра поглощения. Используемый нами метод INDO не предназначен для оптимизации геометрии основ-

ного состояния молекул. Поэтому обычно используется усредненная геометрия (УГ) молекул на основе известных геометрических характеристик родственных соединений [7]. Как видно из данных табл. 2, в этом случае результаты расчета довольно удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными (и по энергии, и по интенсивности).

Таблица 2

Рассчитанные (E_i , см⁻¹ / f) и экспериментальные (E_{\max} , см⁻¹ / ϵ , М⁻¹ см⁻¹) характеристики $S_0 \rightarrow S_T$ -электронных переходов в *o*-аминофеноле

Метод расчета	Состояние			
	S_1	S_2	S_3	S_4
Эксперимент [6]	34000 / 2950	42550 / 8320		
		УГ		
INDO	36430 / 0,026	43140 / 0,118		
		DZ-базис		
INDO	36240 / 0,048	39340 / 0,079	45040 / 0,002	46570 / 0,672
ADF	37880 / 0,047	42460 / 0,0001	43770 / 0,001	47010 / 0,0001
		DZP-базис		
INDO	36200 / 0,059	39310 / 0,090		
ADF	37820 / 0,052	43770 / 0,001	45090 / 0,0003	46520 / 0,034
		TZP-базис		
INDO	36100 / 0,056	39220 / 0,086		
ADF	36990 / 0,055	39010 / 0,002	44890 / 0,0006	45100 / 0,031
		TZ2P-базис		
INDO	36140 / 0,057	39450 / 0,087		
ADF	37180 / 0,056	39180 / 0,002	44480 / 0,0005	45240 / 0,030
		QZ4P-базис		
INDO	36140 / 0,057	39250 / 0,087		
ADF	36930 / 0,054	37030 / 0,002	43920 / 0,001	44100 / 0,002

Далее геометрия основного состояния молекулы оптимизировалась с помощью программы ADF. При этом варьировался базисный набор атомов с последовательным увеличением числа базисных функций – DZ, DZP, TZP, TZ2P, QZ4P. Во всех случаях оптимизированная геометрия (ОГ) молекулы соответствовала O–H...N ВВС. Таким образом, локальная электронная пара атома азота выключалась из сопряжения с π -электронной системой фенильного цикла. После оптимизации геометрии проводились расчеты возбужденных электронных состояний по программам INDO и ADF. Все приведенные в табл. 3 синглетные состояния имеют $\pi\pi^*$ -орбитальную природу.

Сопоставление рассчитанных и экспериментальных данных позволяет сделать следующие выводы:

1. Результаты по программе INDO для первой полосы поглощения по энергии практически не зависят от размера базисного набора, а по интенсивности возрастают приблизительно в 2 раза.

2. Аналогичные результаты по программе ADF немного хуже по энергии и близки по интенсивности.

3. Результаты по программе INDO для второй полосы поглощения по энергии также мало зависят от размера базисного набора, но больше отличаются от экспериментальных данных, чем в случае расчета с усредненной геометрией. Соотношение интенсивностей полос также сильно уменьшается по сравнению с экспериментальной величиной.

4. Энергия $S_0 \rightarrow S_2$ -электронного перехода в расчетах по программе ADF с увеличением базисного набора уменьшается и хуже согласуется с экспериментальной величиной. Рассчитанные интенсивности перехода значительно ниже экспериментальных значений.

Таблица 3

Расчитанные (E_i , $\text{см}^{-1}/f$) и экспериментальные (E_{max} , $\text{см}^{-1}/\epsilon$, $\text{M}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) характеристики $S_0 \rightarrow S_T$ -электронных переходов в производных *o*-аминофенола

Расчет									Эксперимент [5]	
INDO (УГ)			INDO (ОГ)			ADF (ОГ)			E_{max} , см^{-1}	ϵ , $\text{M}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$
S_i	E_i , см^{-1}	f	S_i	E_i , см^{-1}	f	S_i	E_i , см^{-1}	f		
АФ1										
$S_1(\pi\pi)$	34280	0,050	$S_1(\pi\pi)$	34670	0,055	$S_1(\pi\pi)$	37180	0,061	34780	4000
$S_4(\pi\pi)$	41480	0,151	$S_4(\pi\pi)$	41470	0,175	$S_5(\pi\pi)$	45110	0,080		
$S_9(\pi\pi)$	47150	0,660	$S_8(\pi\pi)$	47610	0,690	$S_{10}(\pi\pi)$	50750	0,207	48440	41000
$S_{10}(\pi\pi)$	47230	0,686	$S_9(\pi\pi)$	48480	0,647	$S_{11}(\pi\pi)$	51530	0,354		
АФ2										
$S_1(\pi\pi)$	34360	0,060	$S_1(\pi\pi)$	35290	0,012	$S_1(\pi\pi)$	33400	0,013	34960	7500
$S_2(\pi\pi)$	35140	0,050	$S_2(\pi\pi)$	36600	0,028	$S_3(\pi\pi)$	36550	0,013	35590	7650
						$S_4(\pi\pi)$	37070	0,028		
$S_5(\pi\pi)$	40720	0,530	$S_4(\pi\pi)$	41700	0,350	$S_9(\pi\pi)$	44120	0,210	43470	19150
$S_7(\pi\pi)$	41820	0,116	$S_6(\pi\pi)$	43140	0,180	$S_{11}(\pi\pi)$	45150	0,072		
			$S_8(\pi\pi)$	45180	0,132	$S_{13}(\pi\pi)$	45800	0,044		
			$S_{10}(\pi\pi)$	46620	0,183	$S_{14}(\pi\pi)$	46280	0,56		
$S_{15}(\pi\pi)$	47380	0,832	$S_{12}(\pi\pi)$	47620	0,762	$S_{15}(\pi\pi)$	46740	0,047	49500	51000
$S_{16}(\pi\pi)$	48120	0,622	$S_{13}(\pi\pi)$	48760	0,225	$S_{19}(\pi\pi)$	50380	0,271		
АФ3										
$S_1(\pi\pi)$	32520	0,093	$S_1(\pi\pi)$	33550	0,086	$S_1(\pi\pi)$	29620	0,068	34600	4000
$S_2(\pi\pi)$	37520	0,001	$S_2(\pi\pi)$	36760	0,007	$S_2(\pi\pi)$	36490	0,023		
$S_4(\pi\pi)$	38420	0,042	$S_1(\pi\pi)$	39130	0,037	$S_3(\pi\pi)$	37010	0,012		
$S_6(\pi\pi)$	41580	0,381	$S_6(\pi\pi)$	42050	0,258	$S_2(\pi\pi)$	37630	0,106	41000	5450
			$S_9(\pi\pi)$	45850	0,364	$S_9(\pi\pi)$	45180	0,074	47200	34700
$S_9(\pi\pi)$	45180	0,677	$S_{10}(\pi\pi)$	46530	0,264	$S_{12}(\pi\pi)$	45870	0,048		
$S_{11}(\pi\pi)$	47220	0,654	$S_{11}(\pi\pi)$	47310	0,587	$S_{15}(\pi\pi)$	48430	0,074		
						$S_{19}(\pi\pi)$	50000	0,081		

Экспериментальные данные по спектрам поглощения для АФ1, АФ2, АФ3 в гексане взяты из работы [6]. Расчеты этих соединений выполнялись по следующей схеме: расчет возбужденных состояний по программе INDO с использованием усредненной геометрии; оптимизация геометрии по программе ADF и использование этой геометрии в расчетах по программам INDO и ADF. Для молекул АФ1 и АФ2 оптимизированная геометрия соответствует $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$ ВВС, а для АФ3 – ВВС $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}$. Результаты расчетов представлены в табл. 3.

Экспериментальные данные охватывают спектральную область от 33000 до 50000 см^{-1} . В разных расчетах этой области можно сопоставить до 20 $S_0 \rightarrow S_T$ -электронных переходов. В табл. 3 приведены те из них, которые могут быть использованы при интерпретации полос поглощения (с силой осциллятора $> 0,001$). Сопоставление рассчитанных и экспериментальных данных для АФ1, АФ2, АФ3 приводит к следующим выводам:

1. Результаты по программе INDO для усредненной и оптимизированной геометрии всех соединений хорошо воспроизводят спектр поглощения по энергии и удовлетворительно по интенсивности полос.

2. Результаты по программе ADF для оптимизированной геометрии АФ1, АФ2 воспроизводят спектр поглощения с коротковолновым сдвигом по энергии и дают малые значения по интенсивности полос.

3. Для молекулы АФ3 расчетные результаты по программе ADF наоборот сдвинуты по энергии в длинноволновую область и не согласуются по интенсивности в области 45000–50000 см^{-1} .

Таким образом, проведенные расчеты электронных возбужденных состояний производных *o*-аминофенола полуэмпирическим методом INDO со специальной спектроскопической параметризацией и методом на основе теории функционала плотности (программа ADF) и сопоставление рассчитанных и экспериментальных данных показали, что применяемый нами для исследования фотофизики органических молекул метод INDO дает вполне удовлетворительные результаты по энергиям и интенсивностям радиационных электронных переходов в изученных соединениях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dewar M. J. S. // *Int. J. Quant. Chem.* – 1992. – V. 44. – P. 427.
2. Артюхов В. Я., Галеева И. А. // *Изв. вузов. Физика.* – 1986. – Т. 29. – № 11. – С. 96.
3. Майер Г. В., Артюхов В. Я., Базыль О. К. и др. *Электронно-возбужденные состояния и фотохимия органических соединений.* – Новосибирск: Наука, 1997. – 232 с.
4. <http://www.scm.com>
5. Базыль О. К., Артюхов В. Я., Майер Г. В. и др. // *Опт. и спектр.* – 2009. – Т. 107. – № 4. – С. 596–606.
6. Луцкий А. Е., Гольберкова А. С., Бугай П. М. // *Журн. общей химии.* – 1963. – Т. 33. – С. 1624–1632.
7. Китайгородский А. И., Зоркий П. М., Бельский В. К. *Строение органических веществ. Данные структурных исследований 1929–1970.* – М.: Наука, 1980. – 413 с.

Национальный исследовательский Томский государственный университет,
г. Томск, Россия
E-mail: okbazyl@rambler.ru

Поступила в редакцию 15.12.10.