

УДК 539.194,535.343

ОРБИТАЛЬНЫЙ МЕХАНИЗМ СПЕЦИФИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА ПОЛЯРНОГО РАСТВОРИТЕЛЯ В СПЕКТРАХ ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ

© 2020 г. Е. Е. Цеплин¹, *, С. Н. Цеплина¹, О. Г. Хвостенко¹

¹Институт физики молекул и кристаллов – обособленное структурное подразделение
Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального
исследовательского центра Российской академии наук, Уфа, Россия

*E-mail: tzeplin@mail.ru

Поступила в редакцию 28.11.2019 г.

После доработки 19.12.2019 г.

Принята к публикации 27.01.2020 г.

Рассмотрены спектры оптического поглощения ряда соединений, содержащих карбонильную группу, в растворах *n*-гексана и метанола. Показано, что специфический эффект полярного растворителя обусловлен образованием водородных связей между молекулами растворителя и исследуемой молекулой, и, как следствие, изменением энергетической щели между соответствующими занятой и вакантной молекулярными орбиталями.

DOI: 10.31857/S0367676520050415

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что сдвиги полос поглощения при переходе от неполярных растворителей к полярным обусловлены изменением межмолекулярного взаимодействия между молекулами растворенного вещества и молекулами растворителя. При этом более сильное влияние на сдвиги полос оказывает образование молекулярных комплексов (специфические эффекты растворителя), и в частности – комплекса с образованием водородных связей [1]. Считается, что при образовании водородных связей гипсохромный сдвиг полос поглощения, соответствующих $n \rightarrow \pi^*$ переходам, обусловлен понижением энергии основного состояния [1, 2], тогда как батохромный сдвиг полос, соответствующих $\pi \rightarrow \pi^*$ переходам, обусловлен стабилизацией возбужденного состояния [1, 3, 4]. В работах [2, 5] отмечено, что образование водородных связей приводит к изменению энергий орбиталей молекулы (МО), с помощью которого также можно объяснить сдвиги полос поглощения (“орбитальный подход”), что недавно было показано для ряда хинонов [6, 7].

В настоящей работе проведен количественный анализ величины сдвига полос поглощения при переходе от неполярного растворителя (*n*-гексана) к полярному (метанолу) с величиной изменения энергетической щели между занятой молекулярной орбиталью (ЗМО) и вакантной молекулярной орбиталью (ВМО), соответствующей этому сдвигу. Выбор объектов исследования: 1,2-нафтохинон (12NQ), *para*-бензохинон (pBQ), дурохинон (DQ),

1,9-бенз-10-антрон (BzA) и фталид (Phd) обусловлен тем, что в их структуру входят карбонильные группы, которые образуют устойчивую водородную связь с гидроксильной группой молекулы метанола [1], поэтому количество этих групп в молекуле позволяет определить число молекул метанола в первичной сольватной оболочке.

Экспериментальные данные о сдвигах полос поглощения и отнесение спектров поглощения взяты из более ранних наших работ: pBQ и DQ [6], 12NQ [7], BzA [8, 9], Phd [10]. Геометрия молекул и их водородных комплексов в основном электронном состоянии рассчитывалась методом DFT с гибридным функционалом B3LYP с базисным набором 6-311 + G(*d*, *p*). Расчеты электронных спектров были выполнены методом TDDFT на основе функционала B3LYP и того же базисного набора 6-311 + G(*d*, *p*) для 80 возбужденных синглетных состояний. Все квантово-химические вычисления проведены с использованием пакета программ Gaussian 09 [11]. Для визуализации геометрии МО и симуляции расчетных электронных спектров применялась программа Chemcraft 1.7 [12].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры оптического поглощения 12NQ [7] в растворах *n*-гексана и метанола представлены на рис. 1а. Как видно из этого рисунка, первая полоса поглощения, соответствующая преимущественно электронному переходу с ЗМО неподеленной пары кислорода n_O^+ на ВМО C=O связи

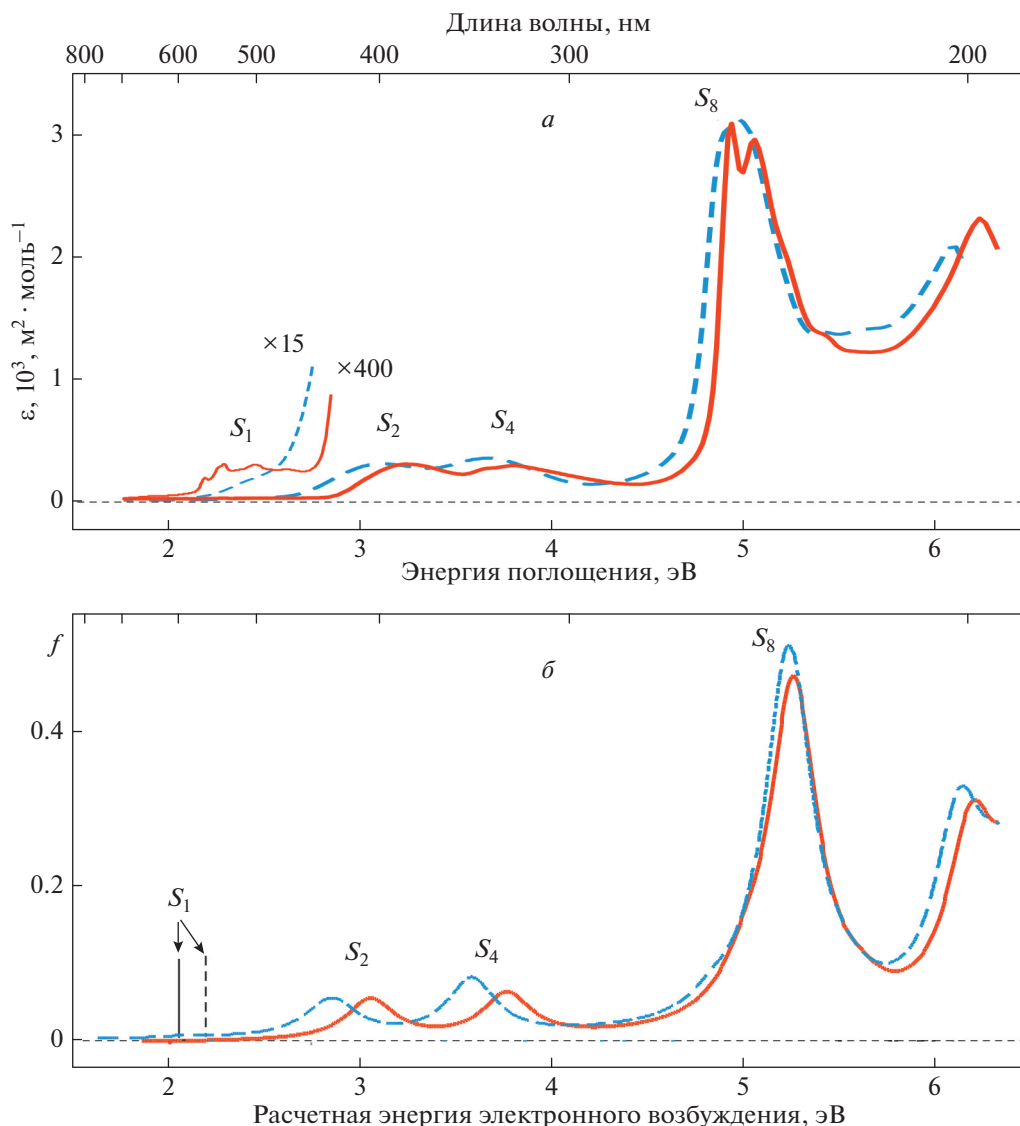


Рис. 1. *a* – Спектры оптического поглощения 12NQ в растворах *n*-гексана (сплошная линия) и метанола (штриховая) [6], ϵ – молярный показатель поглощения; *б* – расчет методом TDDFT B3LYP/6-311 + G(*d*, *p*) электронных спектров молекулы 12NQ (сплошная линия) и ее водородного комплекса (штриховая) с двумя молекулами метанола, *f* – сила осциллятора.

$\pi_{(C=O)3}^*$ (рис. 2) в возбужденное состояние S_1 , в растворе метанола, испытывает гипсохромный сдвиг на 0.10 эВ (табл. 1). Для второй и третьей полосы, соответствующих переходам $\pi_3 \rightarrow \pi_{(C=O)3}^*$ и $\pi_2 \rightarrow \pi_{(C=O)3}^*$ в состояния S_2 и S_4 (рис. 2, табл. 1), наблюдается, наоборот, bathochromный сдвиг на 0.13 эВ (табл. 1). Четвертая полоса поглощения, соответствующая переходу $\pi_3 \rightarrow \pi_4^*$ в состояние S_8 (рис. 2, табл. 1), не изменяет положения своего максимума в метаноле по сравнению с *n*-гексаном. Расчет электронного спектра молекулы 12NQ методом TDDFT B3LYP/6-311 + G(*d*, *p*) (рис. 1б) хорошо воспроизводит спектр поглощения 12NQ в растворе *n*-гексана (рис. 1). Расчет водородного комплекса 12NQ с двумя молекулами метанола

(см. структуру комплекса на рис. 2) этим же методом воспроизводит спектр поглощения 12NQ в растворе метанола (рис. 1). При этом достаточно хорошо воспроизводятся расчетом и сдвиги полос с несколько завышенной величиной (на сотые доли эВ, таблица $\Delta E^{\text{расч}}$).

В растворе метанола при образовании водородного комплекса молекулы 12NQ с двумя молекулами метанола происходит стабилизация валентных МО (рис. 2). Высшая ЗМО n_O^+ в молекуле 12NQ имеет существенный вклад электронной плотности на атомах кислорода и при образовании комплекса стабилизируется на 0.51 эВ. Низшая ВМО $\pi_{(C=O)3}^*$ в молекуле 12NQ имеет несколько меньший вклад электронной плотности на

Таблица 1. Сдвиги полос поглощения в спектрах соединений с карбонильными группами в растворе метанола по сравнению с раствором в *n*-гексане ($\Delta E^{\text{эксп}}$, эВ) и расчетные сдвиги электронных переходов молекул при образовании водородного комплекса на основании расчета TDDFT B3LYP/6-311+G(*d, p*) ($\Delta E^{\text{расч}}$, эВ); $\Delta E^{\text{МО}}$ (эВ) – изменение расчетной энергетической щели в водородном комплексе между соответствующими ЗМО–ВМО; *S* – номера синглетных переходов; ЗМО–ВМО – тип МО, между которыми происходит электронный переход с наибольшим вкладом в возбужденное состояние

	<i>S</i>	ЗМО–ВМО	$\Delta E^{\text{эксп}}$	$\Delta E^{\text{расч}}$	$\Delta E^{\text{МО}}$
12NQ	<i>S</i> ₁	$n_{\text{O}}^+ \rightarrow \pi_{(\text{C}=\text{O})_3}^*$	0.10 ^a	0.15	0.12
	<i>S</i> ₂	$\pi_3 \rightarrow \pi_{(\text{C}=\text{O})_3}^*$	–0.13	–0.18	–0.16
	<i>S</i> ₄	$\pi_2 \rightarrow \pi_{(\text{C}=\text{O})_3}^*$	–0.13	–0.17	–0.19
	<i>S</i> ₈	$\pi_3 \rightarrow \pi_4^*$	~0	0	0
pBQ	<i>S</i> ₃	$\pi_{(\text{C}=\text{C})}^- \rightarrow \pi_{(\text{C}=\text{O})}^*$	–0.24	–0.21	–0.20
	<i>S</i> ₄	$\pi_{(\text{C}=\text{C})}^+ \rightarrow \pi_{(\text{C}=\text{O})}^*$	–0.07	–0.08	–0.05
DQ	<i>S</i> ₃	$\pi_{(\text{C}=\text{C})}^- \rightarrow \pi_{(\text{C}=\text{O})}^*$	–0.10	–0.17	–0.18
BzA	<i>S</i> ₂	$\pi_8 \rightarrow \pi_{(\text{C}=\text{O})}^*$	–0.16	–0.09	–0.08
	<i>S</i> ₄	$\pi_6 \rightarrow \pi_{(\text{C}=\text{O})}^*$	–0.09	–0.06	–0.10
	<i>S</i> ₆	$\pi_8 \rightarrow \pi_9^*$	–0.01	0.01	0.02
	<i>S</i> ₉	$\pi_8 \rightarrow \pi_{11}^*$	–0.05	–0.02	0
	<i>S</i> ₂₀	$\pi_7 \rightarrow \pi_{10}^*$	0	–0.03	–0.01
Phd	<i>S</i> ₂	$\pi_3 \rightarrow \pi_4^*$	–0.04	–0.04	–0.06
	<i>S</i> ₃	$\pi_2 \rightarrow \pi_4^*$	–0.09	–0.07	–0.06

^a Оценка сдвига по адиабатическому переходу.

атомах кислорода, поэтому при образовании водородного комплекса стабилизируется на меньшую величину 0.39 эВ. В результате энергетическая щель между ЗМО n_{O}^+ и ВМО $\pi_{(\text{C}=\text{O})_3}^*$ увеличивается на величину 0.12 эВ (табл. 1, $\Delta E^{\text{МО}}$), что и приводит к сдвигу первой полосы, соответствующей переходу между этими МО, на 0.10 эВ. ЗМО π_3 и π_2 имеют еще меньший вклад электронной плотности на атомах кислорода, чем ВМО $\pi_{(\text{C}=\text{O})_3}^*$, вследствие этого при образовании водородного комплекса они стабилизируются на меньшие величины 0.23 и 0.30 эВ соответственно. В результате энергетическая щель между ЗМО π_3 , π_2 и ВМО $\pi_{(\text{C}=\text{O})_3}^*$ уменьшается на 0.16 и 0.19 эВ (табл. 1), что и приводит к батохромному сдвигу второй и третьей полос в растворе метанола, соответствующих переходам $\pi_3 \rightarrow \pi_{(\text{C}=\text{O})_3}^*$ и $\pi_2 \rightarrow \pi_{(\text{C}=\text{O})_3}^*$ на 0.13 эВ. Четвертая полоса в спектре поглощения 12NQ (при энергии 4.94 эВ) не сдвигается в растворе метанола. Эта полоса соответствует переходу $\pi_3 \rightarrow \pi_4^*$. Обе этих орбитали имеют примерно

одинаковые вклады электронной плотности на атомах кислорода, поэтому при образовании комплекса стабилизируются на одинаковую величину 0.23 эВ. В результате энергетическая щель между этими ЗМО–ВМО при образовании комплекса не изменяется и полоса не смещается в растворе метанола по сравнению с раствором в *n*-гексане.

Аналогичная взаимосвязь величины сдвига полосы поглощения с величиной изменения энергетической щели наблюдается и для других исследованных соединений: pBQ, DQ, BzA, Phd (табл. 1). Отклонение величин расчетных сдвигов и расчетных изменений энергетической щели от экспериментальных значений составляет несколько сотых эВ. Это отклонение связано с погрешностью расчета, но в большей степени с тем, что при данном подходе не учитываются общие эффекты растворителя (изменение окружающего континуума). Применение расчетных моделей, учитывающих влияние континуума, например, модели поляризуемого континуума (PCM) [13], наряду с учетом первичной сольватной оболочки, позволяет более точно описать эксперимен-

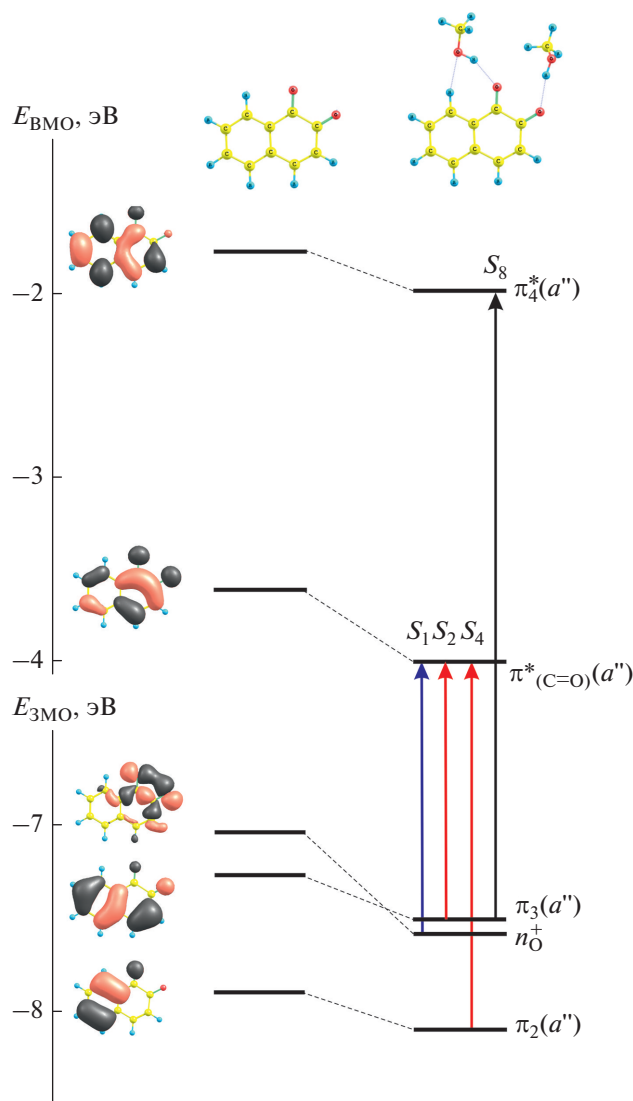


Рис. 2. Энергия высших ЗМО ($E_{ЗМО}$) и низших ВМО ($E_{ВМО}$) из расчета V3LYP/6-311 + G(d, p) молекулы 12NQ и ее водородного комплекса с двумя молекулами метанола. Вертикальными стрелками показаны пары ЗМО–ВМО, с которыми преимущественно связаны синглетные переходы (S_1 , S_2 и т.д.).

тальные сдвиги полос в различных растворителях [4, 10, 14, 15].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для соединений, содержащих в своей структуре карбонильные группы: 12NQ, pBQ, DQ, BzA и Phd, показано, что сдвиги полос поглощения в растворе метанола по сравнению с раствором *n*-гексана обусловлены образованием водородных связей между молекулами метанола и атомами кислорода карбонильной группы молекулы. В результате такого взаимодействия происходит изменение энергетических щелей между ЗМО и

ВМО, соответствующих электронным переходам, что приводит к изменению их энергии, а соответственно, и к сдвигу соответствующих полос в растворе метанола. Величины изменений энергетической щели при образовании водородного комплекса, рассчитанные методом V3LYP/6-311 + G(d, p), количественно (отклонение в сотых долях эВ) воспроизводят экспериментальные сдвиги полос поглощения. Отклонения этих величин от экспериментальных связаны как с погрешностью расчета, так и с тем, что при данном подходе не учитывались общие эффекты растворителя.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания № АААА-А19-119022290052-9 на оборудовании Центра коллективного пользования “Спектр” ИФМК УФИЦ РАН. Авторы также благодарят Центр коллективного пользования “Химия” УФИХ УФИЦ РАН за предоставленную возможность использования суперкомпьютера для проведения квантово-химических расчетов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Reichardt C., Welton T. Solvents and solvent effects in organic chemistry. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011. 718 p.
2. Brealey G.J., Kasha M. // J. Am. Chem. Soc. 1955. V. 77. № 17. P. 4462.
3. Exner O. Dipole moments in organic chemistry. Stuttgart: Thieme, 1975. 122 p.
4. Цеплин Е.Е., Цеплина С.Н., Хвостенко О.Г. // Опт. и спектроск. 2018. Т. 125. № 4. С. 485; Tseplin E.E., Tseplina S.N., Khvostenko O.G. // Opt. Spectrosc. 2018. V. 125. № 4. P. 506.
5. Becker R.S. // J. Mol. Spectrosc. 1959. V. 3. P. 1.
6. Цеплин Е.Е., Цеплина С.Н., Хвостенко О.Г. // Опт. и спектроск. 2011. Т. 110. № 6. С. 956; Tseplin E.E., Tseplina S.N., Khvostenko O.G. // Opt. Spectrosc. 2011. V. 110. № 6. P. 903.
7. Цеплин Е.Е., Цеплина С.Н., Хвостенко О.Г. // Опт. и спектроск. 2016. Т. 120. № 2. С. 286; Tseplin E.E., Tseplina S.N., Khvostenko O.G. // Opt. Spectrosc. 2016. V. 120. № 2. P. 274.
8. Цеплина С.Н., Цеплин Е.Е. // Изв. УНЦ РАН. 2015. № 4. С. 38.
9. Цеплина С.Н. Трансформация спектроскопических состояний электронно-возбужденных молекул в процессах синглет-триплетной интеркомбинационной конверсии. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Уфа: ИФМК УНЦ РАН, 2016. 176 с.
10. Tseplin E.E., Tseplina S.N. // Chem. Phys. Lett. 2019. V. 716. P. 142.
11. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 09. Revision C. 1. Gaussian, Inc. Wallingford CT. 2009.
12. <https://www.chemcraftprog.com>.
13. Tomasi J., Mennucci B., Cammi R. // Chem. Rev. 2005. V. 105. № 8. P. 2999.
14. Vetta M., Menger M.F.S.J., Nogueira J.J., Gonzalez L. // J. Phys. Chem. B. 2018. V. 122. № 11. P. 2975.
15. Improta R., Barone V. // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. № 44. P. 14320.