

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ АЗОМЕТИНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ, ОБЛАДАЮЩИХ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТЬЮ

QUANTUM-CHEMICAL CALCULATION OF AZOMETHINE COMPOUNDS WITH ANTIOXIDANT ACTIVITY

A. A. Строгова, С. Раад, М. А. Атрошко, С. Н Шахаб
A.Strogova, S. Raad, M. Atroshko, S. Shahab

Белорусский государственный университет, МГЭИ им. А. Д. Сахарова БГУ,
г. Минск, Республика Беларусь

a_strogova@bk.ru

Belarusian State University, ISEI BSU, Minsk, Republic of Belarus

В этой публикации представлены теоретические расчеты, применяемые к азометиновым соединениям для определения их оптимизированного состояния, прогнозирования его свободной энергии и определения молекулярных орбиталей, участвующих в формировании спектра.

This publication represents theoretical calculations applied to newly synthetized azomethine compounds for defining their optimized state, predicting its free energy, and distinguishing molecular orbitals participated in spectrum formation.

Ключевые слова: компьютерная химия, DFT, УФ спектр.

Keywords: computer chemistry, DFT, UV spectrum.

<https://doi.org/10.46646/SAKH-2020-2-319-321>

Предварительное квантово-химическое моделирование молекулы азометинов

Для расчетов использован персональный компьютер с процессором intel core i7 (2.21 GHz CPU) с установленной операционной системой Ubuntu 18.04. При вычислениях стартовой геометрии молекулы с азометиновым основанием выбран метод молекулярной механики (MM⁺) программного пакета HyperChem 08. Выбор метода MM⁺ обоснован тем, что он разработан для органических молекул, учитывает потенциальные поля, формируемые всеми атомами рассчитываемой системы, и позволяет гибко модифицировать параметры расчета в зависимости от конкретной задачи. Стартовую геометрию молекулы дополнительно оптимизировали в среде растворителя N,N-диметилформамида (DMF) полуэмпирическим методом PM6 программного пакета Gaussian 16 до достижения глобального минимума полной энергии изучаемых систем. Для нахождения глобального энергетического минимума и наиболее устойчивых конформеров анализировали все стационарные точки на поверхности потенциальной энергии молекул. Методом PM6 находят оптимизированные геометрические конфигурации, общую энергию молекул, электронные свойства и энталпию образования веществ [2]. Для визуализации результатов использована программа Gauss View 06. Равновесная геометрия молекулы полуэмпирическим методом PM6 приведена на рисунке 1.

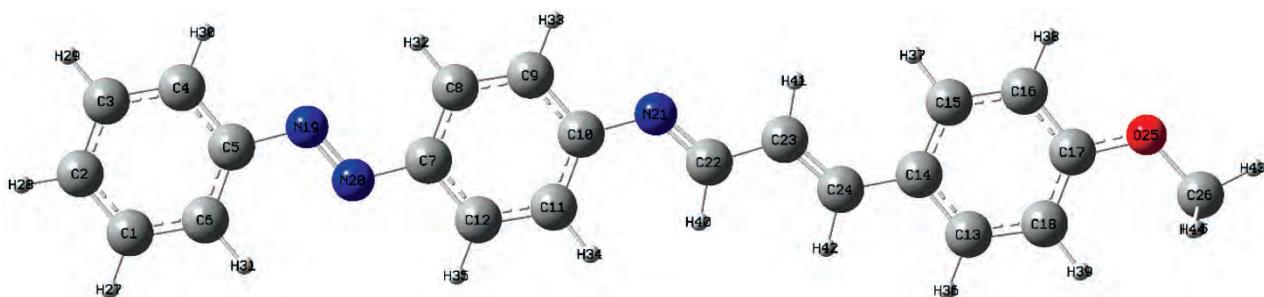


Рисунок 1 – Оптимизированная молекула методом PM6

Полное квантово-химическое моделирование равновесной геометрии и электронной структуры молекулы азометинов

Полная оптимизация и расчет электронной структуры проводились неэмпирическим методом DFT/ RB3LYP в базисе 6-31++G. Данный метод используется для расчета оптимизированных геометрий, электронных абсорбционных спектров, значений полной энергии и теплоты образования и применен нами для расчета электронного спектра поглощения молекул новых азометинов. Электронный спектр молекулы 4-((E)-((4-((E)-фенилдиазенил)

фенил) имино) метил) бензойной кислоты (A) рассчитан для 20 одноэлектронных возбуждений в области 247.21–525.82 нм. Результаты расчета абсорбционного спектра даны в таблице.

Максимальная длина волны с высокой силой осциллятора наблюдалась при $\lambda = 520,75$ нм и $f = 2,1517$ (табл., рис. 2,3). Расчет показал, что самый сильный переход электрона наблюдается при максимуме поглощения 520,75 нм, который относится к переходу электрона в возбужденное синглетное состояние $S_0 \rightarrow S_2$. Остальные переходы имеют маленькое значение f и запрещены по симметрии.

Теоретический спектр поглощения оптимизированной молекулы в среде растворителя рассчитан с помощью программного пакета Gaussian 16, используя уровень теории RB3LYP/6-31++G. Усредненный масштабирующий коэффициент программы при расчете УФ спектров равен 0.99. Рассчитанный электронный спектр поглощения молекулы в среде растворителя представлен на рисунке 2 [1,2].

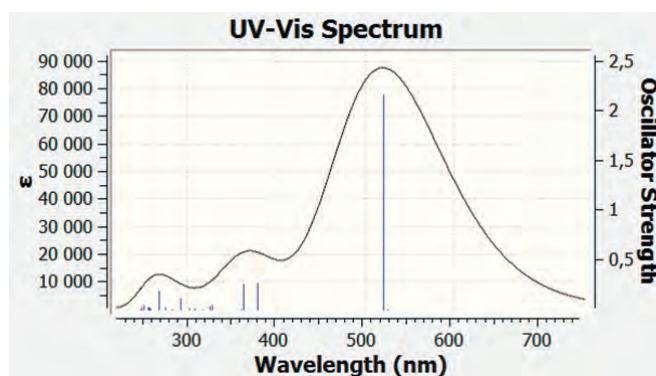


Рисунок 2 – Спектр поглощения молекулы

Таблица – Рассчитанный электронный спектр поглощения молекулы (A)

Состояние	Длина волны, нм	Энергия перехода, эВ	Разложение волновых функций по однократно возбужденной конфигурации	Сила осциллятора (f)
$S_0 \rightarrow S_1$	525.82	2.3579	89 -> 91 0.67656 89 -> 92 0.19957	0.0000
$S_0 \rightarrow S_2$	520.75	2.3809	90 -> 91 0.70170	2.1517
$S_0 \rightarrow S_3$	378.75	3.2735	88 -> 91 0.68822 90 -> 92 -0.12860	0.2595
$S_0 \rightarrow S_4$	363.51	3.4108	88 -> 91 0.13000 90 -> 92 0.69092	0.2442
$S_0 \rightarrow S_5$	361.10	3.4336	87 -> 91 0.67880 87 -> 92 -0.17784	0.0003
$S_0 \rightarrow S_6$	328.27	3.7770	86 -> 91 0.68360 86 -> 92 0.10976	0.0387
$S_0 \rightarrow S_7$	325.30	3.8114	84 -> 91 0.67721 90 -> 93 -0.10150	0.0253
$S_0 \rightarrow S_8$	316.65	3.9154	89 -> 91 -0.20171 89 -> 92 0.66966	0.0002
$S_0 \rightarrow S_9$	307.82	4.0278	85 -> 91 0.66631 85 -> 92 -0.13079 90 -> 94 -0.10319	0.0021
$S_0 \rightarrow S_{10}$	301.51	4.1121	83 -> 91 0.65829 88 -> 92 -0.18272	0.0038
$S_0 \rightarrow S_{11}$	292.13	4.2441	83 -> 91 0.16794 88 -> 92 0.66807	0.1033
$S_0 \rightarrow S_{12}$	282.19	4.3937	87 -> 91 0.18158 87 -> 92 0.67772	0.0012
$S_0 \rightarrow S_{13}$	274.89	4.5103	83 -> 91 -0.10660 85 -> 91 0.17681 85 -> 92 0.18843 90 -> 93 0.52928 90 -> 94 0.30783 90 -> 95 0.11091	0.0201
$S_0 \rightarrow S_{14}$	267.64	4.6325	84 -> 91 -0.11994 84 -> 92 -0.17640 85 -> 92 0.10362 90 -> 93 -0.37328 90 -> 94 0.49184 90 -> 95 0.19298	0.1839

$S_0 \rightarrow S_{15}$	257.57	4.8135	82 -> 91 -0.29233 84 -> 92 0.17499 85 -> 92 0.11822 86 -> 92 0.20330 90 -> 94 -0.18114 90 -> 95 0.48739 90 -> 96 0.12479	0.0054
$S_0 \rightarrow S_{16}$	256.92	4.8259	82 -> 91 -0.28895 84 -> 92 0.48263 86 -> 92 -0.21760 90 -> 93 -0.11638 90 -> 94 0.17659 90 -> 95 -0.21741 90 -> 96 0.13852	0.0145
$S_0 \rightarrow S_{17}$	255.29	4.8566	82 -> 91 0.50776 84 -> 92 0.42633 90 -> 95 0.14138	0.0165
$S_0 \rightarrow S_{18}$	250.25	4.9544	82 -> 91 -0.15538 85 -> 92 -0.24844 86 -> 92 0.52772 90 -> 94 0.19840 90 -> 95 -0.17241 90 -> 96 -0.18791	0.0447
$S_0 \rightarrow S_{19}$	248.27	4.9938	85 -> 92 0.52739 86 -> 92 0.26885 90 -> 93 -0.12554 90 -> 95 -0.29466 90 -> 96 0.11875	0.0209
$S_0 \rightarrow S_{20}$	247.21	5.0153	89 -> 93 -0.48985 89 -> 94 0.49084 89 -> 95 -0.10324	0.0000

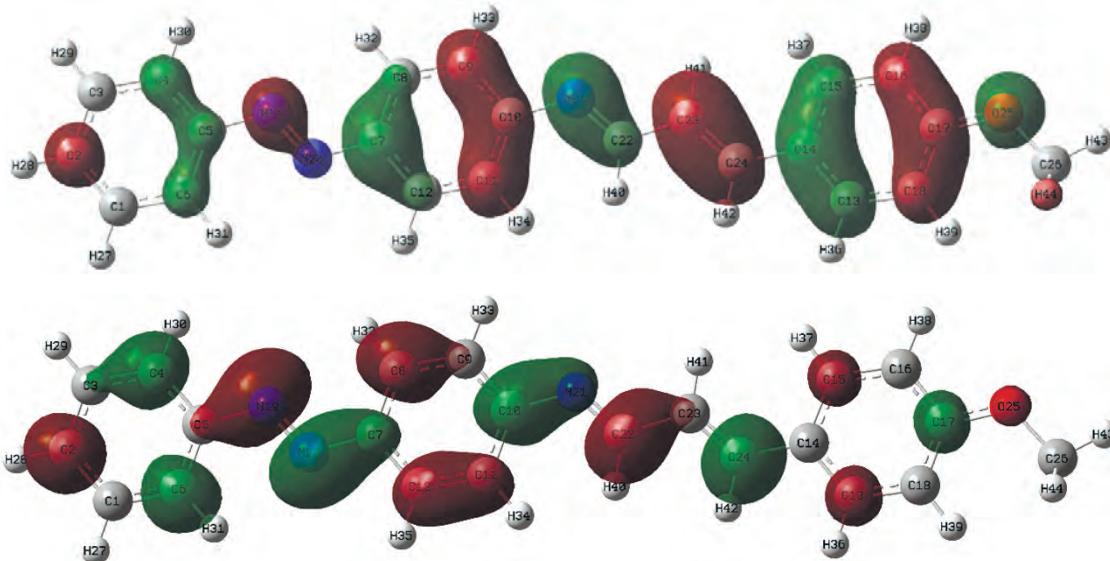


Рисунок 3 – Виды молекулярных орбиталей, участвующих в образовании спектра поглощения молекулы (A) при $\lambda = 525.82$ нм

ЛИТЕРАТУРА

- Sheikhi, M., Koroleva, E., Shahab, S., Ihnatovich, Z., Atroshko, M., Drachilovskaya, M. Filipovich, L., Pnak, A. Spectroscopic (FT-IR, excited states, UV/Vis, polarization) properties, synthesis and quantum chemical studies of new azomethine derivatives // Journal “Dyes and pigments”.
- Mikulski, D., Eder, K., & Molski, M. (2014). Quantum-chemical study on relationship between structure and antioxidant properties of hepatoprotective compounds occurring in Cynara scolymus and Silybum marianum. Journal of Theoretical and Computational Chemistry, 13(01), 1450004.