

УДК 544.18:535.37:546.271

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ ТОЛУИЛАЦЕТОНАТА И АНИЗОИЛАЦЕТОНАТА ДИФТОРИДА БОРА

^{1,2}Харченко В.И., ²Алексеико Л.Н., ¹Белоплицев А.Ю., ^{1,2}Чередниченко А.И.,
²Курбатов И.А., ^{1,2}Коблова Е.А.

¹ФГБУН «Институт химии ДВО РАН», Владивосток, e-mail: vikharchenko@ich.dvo.ru;

²ФГАОУ ВПО «Дальневосточный федеральный университет»,

Владивосток, e-mail: alexeiko.ln@mail.ru

С целью теоретического физико-химического изучения геометрической структуры, электронного строения, возбужденных состояний и спектрального поведения толуилацетоната и анизоилацетоната дифторида бора неэмпирическим методом и методами функционала плотности DFT и TDDFT с гибридным обменно-корреляционным функционалом B3LYP в базе 6-311G** в вакуумном приближении выполнены квантово-химические расчеты строения и физико-химических свойств данных хелатных комплексов в основном и возбужденных состояниях. Для энергетически наиболее выгодных конфигураций проведена оценка релаксации электронов и ядер при переходе молекулярной системы в возбужденное синглетное состояние. Показано, что изученные молекулярные системы являются полярными, их дипольный момент в оптимальной геометрии приблизительно равен 7,8 Д. На основе квантово-химического моделирования дана интерпретация особенностей возбужденных электронных состояний изученных хелатных комплексов дифторида бора.

Ключевые слова: хелаты, толуилацетонат дифторида бора, анизоилацетонат дифторида бора, квантово-химическое моделирование, электронный спектр поглощения

QUANTUM CHEMICAL SIMULATIONS OF EXCITED STATES OF BORON DIFLUORIDE TOLUOYL AND ANISOYL ACETONATES

^{1,2}Kharchenko V.I., ²Alexeiko L.N., ¹Beloplytsev A.Y., ^{1,2}Cherednichenko A.I.,
²Kurbatov I.A., ^{1,2}Koblova E.A.

¹Institute of Chemistry, Far-Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok,
e-mail: vikharchenko@ich.dvo.ru;

²Far-Eastern Federal University, Vladivostok, e-mail: alexeiko.ln@mail.ru

For the purpose of theoretical physical chemical study of geometrical structure, electronic structure, excited states and spectral behavior of boron difluoride toluoylatsetonate and anisoylatsetonate, ab initio and density functional DFT and TDDFT methods with the hybrid exchange-correlation functional B3LYP and the basis set 6-311G** in the vacuum approximation were used to perform quantum chemical calculations of structure and physical chemical properties of these chelate complexes in the ground and excited states. For the energetically most favorable configurations, the evaluation of electronic and nuclear relaxation was done for transition of the molecular systems to excited singlet states. The studied molecular systems are shown to be polar, their dipole moment in the optimal geometry is approximately equal to 7.8 D. On the basis of quantum chemical simulations, the explanation was suggested of features of excited electronic states of the studied boron difluoride chelate complexes.

Keywords: chelates, boron difluoride toluoyl acetate, boron difluoride anisoyl acetate, quantum chemical simulations, electronic absorption spectrum

Перспективность ряда хелатных комплексов бора, β-дикетонатов и β-кетоеминов дифторида бора в плане практического применения в устройствах нелинейной оптики определяется их интенсивной люминесценцией [1–3, 10, 11]. Возбужденные состояния соединений этих классов связаны с образованием разнообразных короткоживущих переходных состояний [4, 6]. Значительный научный интерес представляют теоретические данные о самоорганизации этих систем, а именно о возникновении молекулярных ассоциатов в жидкой и твердой фазах. Большую практическую значимость имеет учет этих эффектов при описании возбужденных состояний хелатных комплексов дифторида бора, что определяет ценность квантово-химического моделирования возбуждения колебательно-вращательных и электронных переходов на начальных этапах физико-хи-

мических исследований данных молекулярных систем.

Ранее авторами проведены квантово-химическое моделирование электронной структуры, возбужденных состояний и спектров поглощения, а также экспериментальное исследование электронных переходов в некоторых хелатах дифторида бора [4] и комплексах иттрия, лантана (III) состава $M(NO_3)_3(GMFA)_3$ [5–8].

Целью настоящей работы является теоретическое физико-химическое исследование структуры, электронного строения, возбужденных состояний и спектрального поведения следующих хелатных комплексов дифторида бора: 2,2-дифторо-4-метилфенил-6-метил-1,3,2-диоксаборин (толуилацетонат дифторида бора), $(p-CH_3C_6H_4COCHCOCH_3)BF_2$ (I) и 2,2-дифторо-4-метилоксифенил-

6-метил-1,3,2-диоксаборин
зоилацетонат дифторида
($p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{COCHCOCH}_3$) BF_2 (II).
(ани- бора),

Для энергетически наиболее выгодных конфигураций была учтена релаксация молекулярной системы при переходе в возбужденное синглетное состояние.

Материалы и методы исследования

С помощью программы GAMESS-US [12] в вакуумном приближении в базе 6-311G** неэмпирическим методом и методами функционала плотности DFT и TDDFT с гибридным обменно-корреляционным функционалом B3LYP [9] выполнены квантово-химические расчеты электронного строения и физико-химических свойств хелатных комплексов I и II в основном и возбужденных состояниях. Выбор функционала B3LYP связан с хорошим воспроизведением электронного строения соединений элементов I–III периодов.

Результаты исследования и их обсуждение

Согласно квантово-химическим расчетам неэмпирическим методом и методом DFT, молекулярные системы I, II являются сильно полярными, их дипольный момент в оптимальной геометрии равен 7,8 Д. Для изучения возбужденных состояний комплексов проведен анализ состава граничных молекулярных орбиталей (МО) (рис. 1).

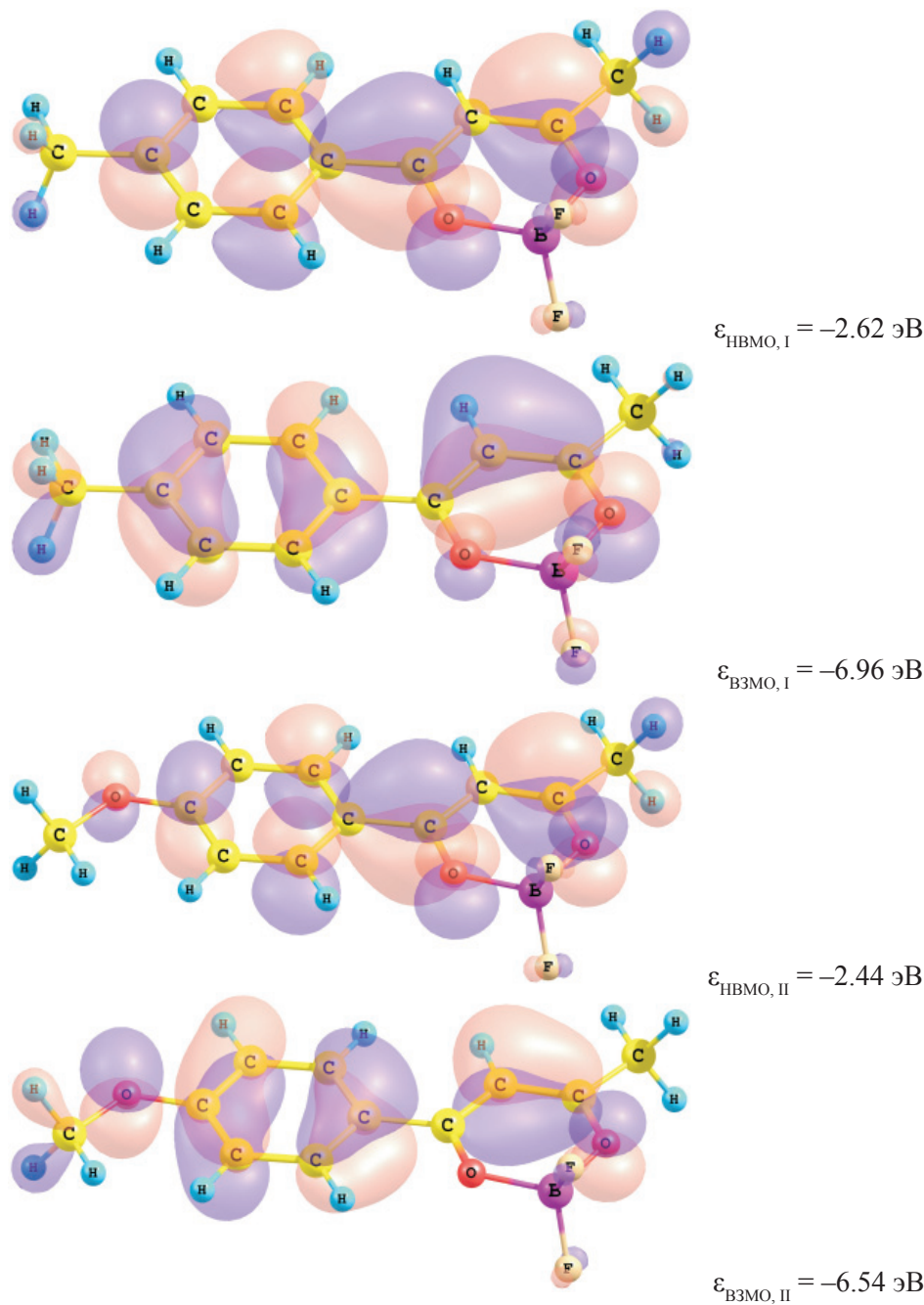


Рис. 1. Энергии и вид граничных МО комплексов I и II (DFT/B3LYP/6-311G**)

Установлено, что верхняя занятая МО (ВЗМО) комплекса I с энергией $\varepsilon = -6,96$ эВ и комплекса II с энергией $-6,54$ эВ является π -МО, в основном характеризующей π -системы хелатного и ароматического колец. Нижняя вакантная МО (НВМО) комплекса I с энергией $-2,62$ эВ и комплекса II с энергией $-2,44$ эВ является π^* -МО, также в основном характеризующей π -системы хелатного и ароматического колец. При переходе от толуила к анизоилу энергетическая щель ВЗМО–НВМО рассматриваемых комплексов дифторида бора уменьшается от 4,34 до 4,10 эВ.

Методом TDDFT/B3LYP/6-311G** проведены квантово-химические расчеты 20 возбужденных синглетных и триплетных состояний хелатных комплексов I и II, смоделированы их УФ-спектры поглощения (рис. 2, 3). Анализ электронных синглет-

синглетных переходов данных комплексов показал, что синглетное возбуждение молекулы I в области $\lambda_{\text{погл}} = 307$ нм и молекулы II в области $\lambda_{\text{погл}} = 321$ нм на 99% обусловлено переходами валентных электронов с ВЗМО, соответствующей π -системам хелатного и ароматического колец, на вакантные молекулярные уровни, соответствующие НВМО-несвязывающей π^* -МО π -систем хелатного и ароматического колец.

Учет релаксации молекулярных систем в возбужденном синглетном состоянии дает снижение энергии возбужденного состояния для молекулы I на 0,45 эВ и, соответственно, увеличение длины волны максимума электронного спектра на 38 нм, для молекулы II на 0,14 эВ и увеличение длины волны максимума электронного спектра на 12 нм.

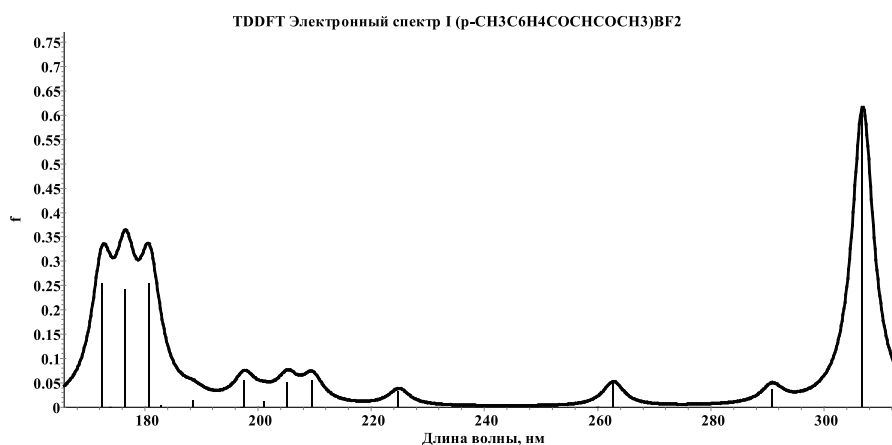


Рис. 2. Модельный спектр поглощения комплекса I

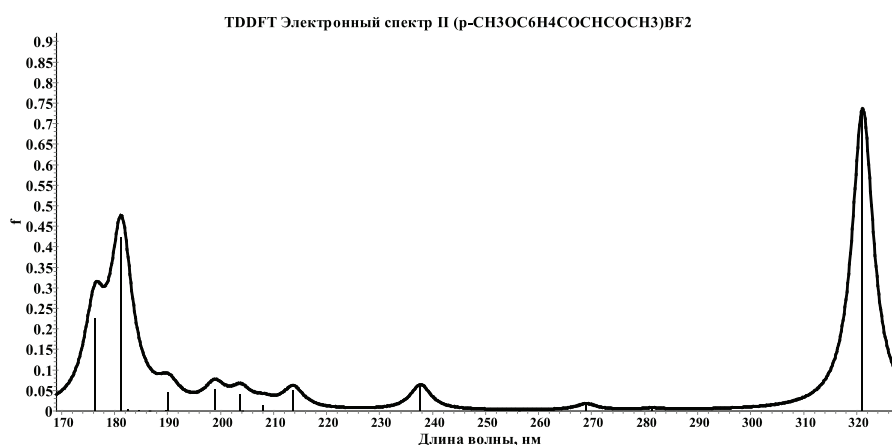


Рис. 3. Модельный спектр поглощения комплекса II

Таким образом, наиболее вероятные центры электронного возбуждения при переходе комплексов I и II в возбужденные состояния локализованы на π -системах хелатного и ароматического колец. На основании этого можно предположить, что широкая полоса с максимальной интенсивностью

экспериментальных спектров поглощения данных комплексов обусловлена электронными переходами в указанных π -системах.

Выводы

Неэмпирическим методом и методами функционала плотности DFT и TDDFT

с гибридным обменно-корреляционным функционалом VЗLYP [9] в базисе 6-311G** выполнены квантово-химические расчеты электронного строения и физико-химических свойств комплексов дифторида бора I, II в основном и возбужденных состояниях. Для энергетически наиболее выгодных конфигураций была учтена релаксация молекулярной системы при переходе в возбужденное синглетное состояние. Показано, что изученные молекулярные системы являются полярными, их дипольный момент в оптимальной геометрии приблизительно равен 7,8 Д. На основе квантово-химического моделирования дана интерпретация особенностей возбужденных электронных состояний хелатных комплексов I, II.

Работа проводилась при частичной финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания Дальневосточного федерального университета № 3.8646.2013.

Список литературы

1. Влияние на электронные спектры межмолекулярно-го взаимодействия 3-амино-1-фенил-2-бутен-1-оната дифторида бора с ацетоном / А.Ю. Белолипцев, В.И. Харченко, Е.В. Федоренко, Г.О. Третьякова, А.Г. Мирочник // Математическое и компьютерное моделирование в биологии и химии. Перспективы развития: сб. трудов Межд. Интернет-конф., Казань, 28-30 мая 2012 г. – С. 14–16.
2. Карасев В.Е., Мирочник А.Г., Федоренко Е.В. Фотофизика и фотохимия бета-дикетонатов дифторида бора. – Владивосток: Дальнаука, 2006. – 163 с.
3. Теоретическое исследование эффекта замещения кислорода на азот в хелатном кольце бензоилацетоната дифторида бора / В.И. Харченко, Л.Н. Алексейко, А.Ю. Белолипцев, Е.В. Федоренко, Г.О. Третьякова, А.Г. Мирочник, А.И. Чердниченко // Математическое и компьютерное моделирование в биологии и химии. Перспективы развития: сб. трудов Межд. Интернет-конф., Казань, 28-30 мая 2012 г. – С. 178.
4. Теоретическое изучение люминесценции агломератов толуилацетоната и анизоилацетоната дифторида бора методами компьютерного материаловедения / В.И. Харченко, Л.Н. Алексейко, Н.А. Кравченко, А.Ю. Белолипцев, Е.В. Федоренко, А.Г. Мирочник // Вологодские чтения: матер. науч. конф. – Владивосток, 27–30 ноября 2010 г. – С. 179–180.
5. Электронное строение и особенности возбужденных состояний комплекса лантана (III): квантово-химическое моделирование / В.И. Харченко, Л.Н. Алексейко, И.А. Курбатов, А.Г. Мирочник, А.И. Чердниченко, П.А. Жихарева // Совр. пробл. науки и образ. – 2013. – № 2; URL: www.science-education.ru/108-8680 (дата обращения: 26.03.2013).
6. Квантово-химическое исследование электронного строения и возбужденных состояний хелатных комплексов иттрия / В.И. Харченко, Л.Н. Алексейко, А.Г. Мирочник, П.А. Жихарева, А.И. Чердниченко // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 6, Часть 4. – С. 901–905.
7. Квантово-химические расчеты колебательной структуры и ионизации хелатного комплекса лантана (III) / В.И. Харченко, Л.Н. Алексейко, А.И. Чердниченко, И.А. Курбатов // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – № 3; URL: http://www.science-education.ru/109-9069 (дата обращения: 07.05.2013).
8. Харченко В.И., Чердниченко А.И., Алексейко Л.Н. Квантово-химические расчеты колебательных спектров и электронной структуры хелатных комплексов иттрия // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 6, Часть 6. – С. 1391–1396.
9. Becke A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // J. Chem. Phys. – 1993. – Vol. 98, no. 7. – P. 5648–5652.
10. Thermocapillary mechanism of laser-stimulated agglomeration of ultradisperse and colloidal-ionic gold / Kuz'menko A.P., Leonenko N.A., Kharchenko V.I., Kuz'menko N.A., Silyutin I.V., Khrapov I.V. // Technical Physics Letters. – 2009. – Vol. 35, no. 9. – P. 837–840.
11. Penkovsky V., Kharchenko V., Alexeiko L. Quantum chemical aspects of diene-phosphaalkene cycloadditions // Phosphorus, Sulfur and Silicon. – 1993. – Vol. 77, no. 1–4. – P. 81–84.
12. General Atomic and Molecular Electronic-Structure System / M.W. Schmidt, K.K. Baldrige, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S.J. Su, T.L. Windus, M. Dupius, J.A. Montgomery // J. Comp. Chem. – 1993. – Vol. 14, no. 11. – P. 1347–1363.

References

1. Beloliptsev A.Yu., Kharchenko V.I., Fedorenko E.V., Tretiyakova G.O., Mirochnik A.G., Vliyanie na elektronnye spektry mezhmolekulyarnogo vzaimodeistviya 3-amino-1-fenil-2-buten-1-onata diftorida bora s atsetonom, Sb. Trudov Mezhd. Internet-Conf. «Matematicheskoe i kompiyuternoe modelirovanie v biologhii i khimii. Perspektivy razvitiya», Kazan, May 28–30, 2012, pp. 14–16.
2. Karasyov V.E., Mirochnik A.G., Fedorenko E.V., Fotofizika i fotokhimiya beta-diketonatov diftorida bora, Vladivostok, Dalnauka, 2006, 163 p.
3. Kharchenko V.I., Alexeiko L.N., Beloliptsev A.Yu., Fedorenko E.V., Tretiyakova G.O., Mirochnik A.G., Cherednichenko A.I., Teoreticheskoe issledovanie efekta zameshcheniya kisloroda na azot v khelatnom koltse benzoilacetonnata diftorida bora, Sb. Trudov Mezhd. Internet-Conf. «Matematicheskoe i kompiyuternoe modelirovanie v biologhii i khimii. Perspektivy razvitiya», Kazan, May 28–30, 2012, pp. 178.
4. Kharchenko V.I., Alexeiko L.N., Kravchenko N.A., Beloliptsev A.Yu., Fedorenko E.V., Mirochnik A.G., Teoreticheskoe izuchenie lyuminestsentsii aglomeratov toluilacetonnata i anizoilacetonnata diftorida bora metodami kompiyuternogo materialovedeniya, Mater. Nauchn. Conf. «Vologdinskie chteniya», Vladivostok, November 27–30, 2010, pp. 179–180.
5. Kharchenko V.I., Alexeiko L.N., Kurbatov I.A., Mirochnik A.G., Cherednichenko A.I., Zhikhareva P.A., Electronnoe stroenie i osobennosti vozbuhdzhyonnykh sostoyanii kompleksa lantana (III): kvantovo-khimicheskoe modelirovanie, Sovr. probl. nauki i obraz., 2013, no. 2, available at: www.science-education.ru/108-8680.
6. Kharchenko V.I., Alexeiko L.N., Mirochnik A.G., Zhikhareva P.A., Cherednichenko A.I., Kvantovo-khimicheskoe issledovanie elektronnoego stroeniya i vozbuhdzhyonnykh sostoyanii khelatnykh kompleksov ittriya, Fund. issled., 2013, no. 6, part 4, pp. 901–905.
7. Kharchenko V.I., Alexeiko L.N., Cherednichenko A.I., Kurbatov I.A., Kvantovo-khimicheskije raschety kolebatelnoi struktury i ionizatsii khelatnogo kompleksa lantana (III), Sovr. probl. nauki i obraz., 2013, no. 3, available at: www.science-education.ru/109-9069.
8. Kharchenko V.I., Cherednichenko A.I., Alexeiko L.N., Kvantovo-khimicheskije raschety kolebatelnykh spektrov i elektronnoi struktury khelatnykh kompleksov ittriya, Fund. issled., 2013, no. 6, part 6, pp. 1391–1396.
9. Becke A. D., Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, J. Chem. Phys., 1993, Vol. 98, no. 7, pp. 5648–5652.
10. Kuz'menko A.P., Leonenko N.A., Kharchenko V.I., Kuz'menko N.A., Silyutin I.V., Khrapov I.V., Thermocapillary mechanism of laser-stimulated agglomeration of ultradisperse and colloidal-ionic gold, Technical Physics Letters, 2009, Vol. 35, no. 9, pp. 837–840.
11. Penkovsky V., Kharchenko V., Alexeiko L., Quantum chemical aspects of diene-phosphaalkene cycloadditions, Phosphorus, Sulfur and Silicon, 1993, Vol. 77, no. 1–4, pp. 81–84.
12. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S.J., Windus T.L., Dupius M., Montgomery J.A., General Atomic and Molecular Electronic-Structure System, J. Comp. Chem., 1993, Vol. 14, no. 11, pp. 1347–1363.

Рецензенты:

Гончарук В.К., д.х.н., профессор, заведующий лабораторией оптических материалов, ФГБУН «Институт химии ДВО РАН», г. Владивосток;

Кавун В.Я., д.х.н., заведующий лабораторией химической радиоспектроскопии, ФГБУН «Институт химии ДВО РАН», г. Владивосток.

Работа поступила в редакцию 19.12.2013.