

吡啶酮系偶氮类化合物可见吸收光谱的预测

刘军娜 陈志荣 袁慎峰

(浙江大学化学工程系, 杭州 310027)

摘要 利用密度泛函的 B3LYP 方法, 在 6-311G* 基组水平对吡啶酮系偶氮类化合物进行构型优化, 并进行了自然键轨道(NBO)分析, 然后用 TDDFT 方法和 ZINDO/S 方法分别计算了它们的可见吸收光谱, 结果均与实验值十分吻合. 通过对比发现, 对于最高吸收波长的计算, ZINDO/S 能以较快的速度得到较好的结果. 在用 ZINDO/S 计算的过程中, 回归分析发现 π - π 重叠加权因子(OWF $_{\pi-\pi}$)与染料分子吡啶环上两个羰基氧原子平均电荷 Z_o 有较好的线性关系: $OWF_{\pi-\pi} = 0.11425 - 1.04178Z_o$, 这一关系不仅可从量子化学的角度进行解释, 而且可用于同类染料可见吸收光谱的预测. 分子轨道的研究表明, 这些化合物的最高可见吸收波长主要对应着共轭体系中给电子体到受电子体的电子跃迁.

关键词: 吡啶酮系偶氮类化合物, 自然键轨道, TDDFT, ZINDO/S

中图分类号: O641

吡啶酮系化合物从六十年代开始作为偶合组分与苯胺衍生物作用合成偶氮染料^[1-2]. 此类染料不仅色泽鲜艳, 而且染色性能优异, 它们存在着如图 1 所示的偶氮体和脞体之间的互变异构. Cheng 等^[3]通过实验和理论计算证明了吡啶酮染料主要以脞体形式存在, Cee 等^[4]也得出过相同结论. 从理论上分析, 脞体结构中亚胺基上的氢原子易与羰基氧原子形成分子内氢键, 形成六元环, 这样既有利于分子的稳定, 又能与吡啶酮环形成共轭发色系统. 因此本文仅对脞体构型进行了研究.

可见吸收光谱是染料的重要性质之一, 运用量子化学方法对其进行预测已成为近来研究的热点. 陈兴等^[5-6]曾采用 PPP-MO(Pariser-Parr-Pople-Molecular-Orbital)法对吡啶酮系偶氮类染料的最高可见吸收波长进行了计算, 但结果与实测值有一定差距. 近年来用含时的密度泛函理论(TDDFT)处理激发态计算电子光谱成为非常活跃的领域^[7-9]. 本文分别用 TDDFT 方法和 ZINDO/S 方法对结构通式如图 1 所示的吡啶酮系偶氮类化合物的可见吸收光谱进行研究, 得到了具有一定普遍适用性的结论.

密度泛函理论(DFT)将复杂的 N 电子波函数及其对应的薛定谔方程转化为简单的电子密度函数及其对应的计算体系. 在核处于静态的假设下, 可以计算原子、分子等体系的能量和结构等各种性质, 由于泛函理论考虑了电子自旋相关效应, 故精度较好. B3LYP 是密度泛函理论的一种, 在使用梯度校正泛函的基础上加入了三参数杂化泛函. 含时的密度泛函(TDDFT)方法以新的方式定义了有效势和时间交换关联势^[9], 在处理分子激发态方面比其它量子化学方法有较大的优势. 计算表明, TDDFT 方法能够较准确地计算分子激发态和电子光谱.

ZINDO/S 法是基于 INDO 法建立起来的一种半经验量子化学方法. Yuan 等^[10]在用 ZINDO/S 法预测金属酞菁类化合物的可见吸收光谱的过程中发现, π - π 重叠加权因子(OWF $_{\pi-\pi}$)对计算结果起着决定性作用. OWF $_{\pi-\pi}$ 主要是调节 π - π 键对共振积

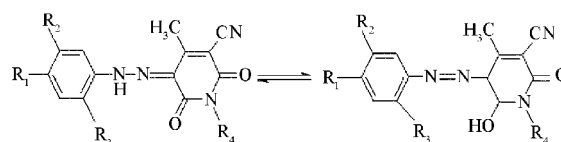


图 1 吡啶酮系偶氮类化合物的结构式

Fig.1 The structure of pyridone azo compounds

1 理论方法

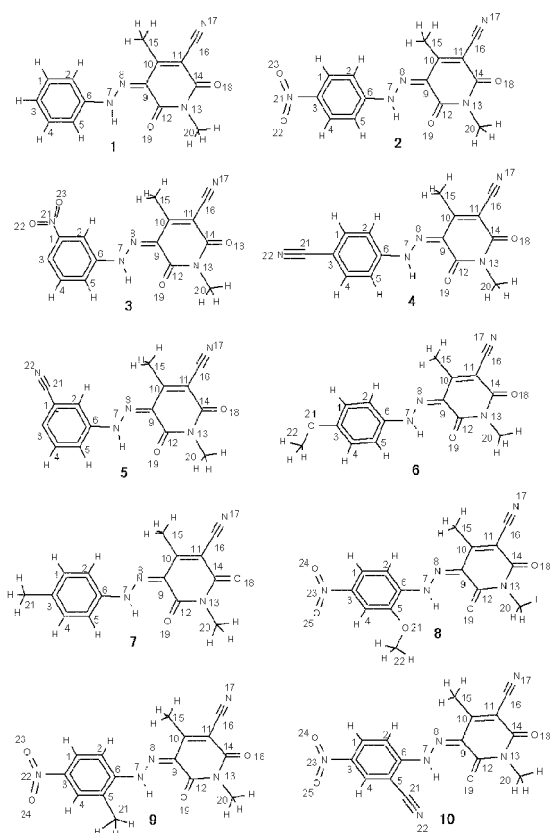


图2 B3LYP/6-311G* 优化构型

Fig.2 The optimized geometry based on B3LYP/6-311G* method

分贡献的大小,分子共轭程度越大, π - π 键对共振积分的贡献也越大.因此, $OWF_{\pi-\pi}$ 可看作分子共轭程度的一个量度,不同的分子应该有不同值.计算中发现,将 $OWF_{\pi-\pi}$ 设为定值无法得到对大多数分子都满意的结果.为提高计算的准确度,本文首先根据实测值确定 $OWF_{\pi-\pi}$ 值,而后通过回归方法揭示 $OWF_{\pi-\pi}$ 与分子构型参数的关系,然后用此关系对其它同类化合物的最高可见吸收波长进行

表1 部分优化构型参数

Table 1 Partial data of optimized geometry parameters

Compd.	l_{N-N}^a/nm	Z_o^b
1	0.1294	-0.392
2	0.1304	-0.373
3	0.1300	-0.363
4	0.1303	-0.386
5	0.1299	-0.383
6	0.1292	-0.391
7	0.1294	-0.403
8	0.1309	-0.352
9	0.1312	-0.367
10	0.1325	-0.334

a) l_{N-N} :the length of nitrogen-nitrogen bond; b) Z_o :the average net charge on oxygen of carbonyls in pyridone

预测.

本文先采用 Hyperchem 7.0 程序包中的 PM3 方法对染料分子构型进行预优化,为了获得精确的结果,在此基础上利用 Gaussian 03 程序包^[1],用密度泛函的 B3LYP 方法在 6-311G* 基组水平下再优化,并进行了自然键轨道(NBO)分析,然后分别用 TDDFT 方法和 ZINDO/S 法对分子的最高吸收波长进行计算.

由于上述化合物中最高吸收波长的实测值都是在甲苯中得到的,所有的计算都是模拟在甲苯溶液中进行的.

2 结果与讨论

2.1 构型优化

B3LYP/6-311G* 方法优化的分子构型如图 2 所示,优化构型的部分参数在表 1 中列出.由表 1 可见,这些化合物的氮氮键长大于一般的氮氮双键(约 0.12 nm)而小于一般的氮氮单键(约 0.144 nm),这是体系共轭的结果;吡啶环上羰基氧原子的平均电荷值较小,从量子化学角度分析,羰基是吸电子基团,可使其它部分的电子通过分子骨架转移过来,导致羰基氧原子电子密度较大,即电荷值较小.

表2 部分自然键轨道分析值

Table 2 Part of calculated results by NBO analysis

Compd.	Donor	Acceptor	$E/kJ \cdot mol^{-1}$
1	LP ^a N ₇	BD ^b * N ₈ =C ₉	239.40
	BD ^c N ₈ =N ₉	BD* C ₁₀ =C ₁₁	73.10
2	LP N ₇	BD* N ₈ =C ₉	212.20
	BD N ₈ =N ₉	BD* C ₁₀ =C ₁₁	68.20
3	LP N ₇	BD* N ₈ =C ₉	222.60
	BD N ₈ =N ₉	BD* C ₁₀ =C ₁₁	70.52
4	LP N ₇	BD* N ₈ =C ₉	217.24
	BD N ₈ =N ₉	BD* C ₁₀ =C ₁₁	69.12
5	LP N ₇	BD* N ₈ =C ₉	225.60
	BD N ₈ =N ₉	BD* C ₁₀ =C ₁₁	70.93
6	LP N ₇	BD* N ₈ =C ₉	450.36
	BD N ₈ =N ₉	BD* C ₁₀ =C ₁₁	96.56
7	LP N ₇	BD* N ₈ =C ₉	291.36
	BD N ₈ =N ₉	BD* C ₁₀ =C ₁₁	79.76
8	LP N ₇	BD* N ₈ =C ₉	325.24
	BD N ₈ =N ₉	BD* C ₁₀ =C ₁₁	73.12
9	LP N ₇	BD* N ₈ =C ₉	254.68
	BD N ₈ =N ₉	BD* C ₁₀ =C ₁₁	71.04
10	LP N ₇	BD* N ₈ =C ₉	186.18
	BD N ₈ =N ₉	BD* C ₁₀ =C ₁₁	61.96

a) LP:the lone pair electron; b) BD*:2-center antibond;

c) BD:2-center bond; The number of compd. same as

Fig.2

表3 可见吸收光谱实测值和计算值

Table 3 Observed visible absorption maxima and corresponding calculated results

Compd.	$\lambda_{\text{obs}}^{\text{a}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{cal}}^{\text{b}}/\text{nm}$	TDDFT	ZINDO/S	
			$\lambda_{\text{cal}}/\text{nm}$	OWF $_{\pi-\pi}^{\text{c}}$	$\lambda_{\text{cal}}/\text{nm}$
1	433	460	439.12	0.525	433.83
2	435	433	440.43	0.504	435.54
3	423	431	426.62	0.498	423.25
4	429	431	431.07	0.515	429.38
5	423	429	426.85	0.513	423.81
6	457	449	462.32	0.521	456.76
7	442	437	448.77	0.533	442.35
8	455	466	460.25	0.485	455.59
9	431	435	436.16	0.492	431.48
10	435	462	442.91	0.461	435.73

a) λ_{obs} : the observed visible absorption maxima; b) λ_{cal} : calculated visible absorption maxima based on PPP method^[5-9]; c)OWF $_{\pi-\pi}$: $\pi-\pi$ overlap weighting factor

2.2 自然键轨道分析

自然键轨道(nature bond orbital)能较好地对分子的成键情况和键键相互作用进行分析^[12-14]. 表2中列出了部分电子供体(donor)轨道和电子受体(acceptor)轨道以及由二阶微扰理论得到的它们之间的相互作用稳定化能 E , E 越大表明供电子体和受电子体的相互作用越强, 即供电子体向受电子体提供电子的倾向越大. 计算中发现, 上述吡啶酮类化合物主要是 N_7 与吡啶酮环上一些化学键的共轭, 所以表2中仅列出了这些键的计算结果, 化合物及各原子序号如图2所示.

由表2可看到, 当苯环上有供电子基团(化合物6,7), N_7 上的孤对电子与 $N_8=C_9$ 双键的 σ 反键轨道、 $N_8=C_9$ 双键的 σ 成键轨道与 $C_{10}=C_{11}$ 的 σ 反键轨道的稳定化能 E 值较大; 当苯环上有吸电子基团(化合物2,3,4,5)时, E 较小. 当供电性较强的 OCH_3 存在(化合物6,7)时, E 值最大, 即供电体的供电倾向更大, 电子离域化程度越大, 共轭链越长.

2.3 可见吸收光谱

得到优化构型后, 分别在 B3LYP/6-311G* 水平上用 TDDFT 方法和用 ZINDO/S 法对上述化合物的可见吸收光谱进行计算. 表3中列出了这些化合物最高吸收波长的实测值、PPP法的计算值^[5-9]和本文的计算结果. 通过比较可以看到, 用 TDDFT 法和 ZINDO/S 法计算最高可见吸收波长, 都能得到与实验值较吻合的结果. 但是, 通过调节 OWF $_{\pi-\pi}$ 值, 半经验的 ZINDO/S 法可以用较少的计算时间得到更为精确的结果.

2.4 OWF $_{\pi-\pi}$ 与分子构型参数的关系

在用 ZINDO/S 法计算过程中, 为找到 OWF $_{\pi-\pi}$ 与分子构型参数之间的关系, 利用 ORIGIN 软件

将 OWF $_{\pi-\pi}$ 分别对 I_{N-N} 、 Z_0 进行回归, 发现以 Z_0 回归的结果最好, 相关系数 R 为 0.99136, 回归结果如图3所示, 并得到了 OWF $_{\pi-\pi}$ 与 Z_0 的关系式(1):

$$\text{OWF}_{\pi-\pi} = 0.11425 - 1.04178 Z_0 \quad (1)$$

由图3可见, OWF $_{\pi-\pi}$ 与吡啶环上羰基氧原子平均电荷 Z_0 存在较好的线性关系, 随着 Z_0 的减小, OWF $_{\pi-\pi}$ 增大. 从量子化学角度来看, 羰基是吸电子基团, 若分子中的电子能够有效地通过分子骨架转移到羰基上, 使羰基的电子密度较大, 即 Z_0 较小, 则分子的共轭程度较大, OWF $_{\pi-\pi}$ 也越大.

2.5 电子跃迁

有机分子的吸收光谱是分子吸收能量之后, 电子由基态到激发态的跃迁产生的, 分子轨道的计算表明, 这些化合物的最高可见吸收波长对应的均是从最高占有轨道(HOMO)到最低空轨道(LUMO)的电子跃迁. 表4中列出了它们 HOMO 和 LUMO 的组成. 表中的数据是各原子对轨道贡献的百分率, (为便于比较, 小于 1.5 的数值忽略不计), 化合物及各原子编号如图2所示.

由表4可见, 这些化合物的 HOMO 和 LUMO

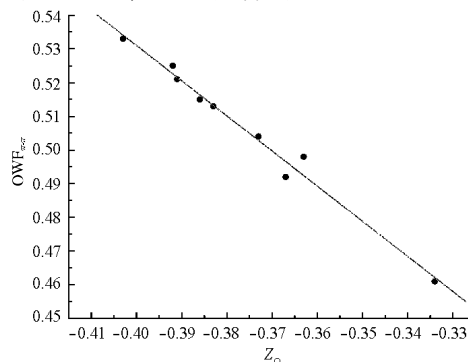
图3 OWF $_{\pi-\pi}$ 与 Z_0 的关系Fig.3 The relationship between OWF $_{\pi-\pi}$ and Z_0

表4 HOMO 和 LUMO 中各组成原子的贡献百分率

Table 4 The contributive percentage of component atoms to HOMO and LUMO

Compd. orbital	1		2		3		4		5	
	HOMO	LUMO	HOMO	LUMO	HOMO	LUMO	HOMO	LUMO	HOMO	LUMO
C1	3.20		1.52		2.53		3.50		3.76	
C2	7.02		7.92		8.68		6.45		6.36	
C3	15.36		16.77		13.83		16.82		15.84	
C4	2.21				2.43		2.56			
C5	8.27		8.98		6.89		8.05		9.22	
C6	15.28		10.64		12.23		13.51		12.98	
N7	22.68	7.89	24.50	3.82	22.56	5.33	19.71	6.75	20.89	5.89
N8		30.12	2.44	27.45	2.77	30.87		30.52	2.19	30.08
C9	9.57	11.25	9.25	12.32	8.55	12.65	8.23	10.92	10.09	11.97
C10		15.21		10.62	1.38	13.15		11.67		13.32
C11	6.98	10.52	6.67	9.21	8.01	10.92	5.96	10.08	7.81	10.03
C12		6.44		6.87		6.78		7.68		5.59
N13										
C14		5.12		4.49		5.26		5.65		5.19
C15										
C16										
N17	2.11	2.87	2.32	2.36	2.58	3.44	1.83	2.62		2.29
O18	1.85	4.43	1.94	3.94	2.06	4.51	1.62	4.08	2.84	4.58
O19	1.97	5.63		5.52		6.06	1.82	6.01	1.61	5.76
C20										
N21/C21				3.35						
O22/N22/C22			1.52	2.29				6.18		
O23			1.52	2.29						
O24										
O25										

Compd. orbital	6		7		8		9		10	
	HOMO	LUMO	HOMO	LUMO	HOMO	LUMO	HOMO	LUMO	HOMO	LUMO
C1	6.04		5.35							
C2	5.83		6.87		14.04		13.37		12.79	
C3	19.28		19.04		14.35		15.74		16.56	
C4	5.02		3.58		5.12		4.84		3.64	
C5	9.23		8.43		2.85		5.01		5.98	
C6	18.28		16.84		12.77	2.03	12.75		12.37	2.82
N7	15.86	7.69	17.52	8.54	20.28	4.42	21.02	4.65	20.87	1.96
N8		30.64		30.49	2.13	22.57	2.35	27.07	3.29	20.76
C9	7.96	11.25	10.07	9.22	8.08	10.42	8.50	12.02	6.83	12.88
C10		12.93		14.08		9.69		11.18	1.87	8.57
C11	5.03	10.02	5.54	9.60	5.14	7.59	7.39	9.56	6.57	8.68
C12		6.95		6.84		5.45		6.92		5.87
N13										
C14		5.67		5.32		3.94		4.68		3.50
C15										
C16										
N17		1.98	1.77	2.47	2.05	2.36	2.32	2.49	2.33	2.14
O18		4.36	1.68	4.66	1.67	3.97	1.65	4.28		3.29
O19		5.02		5.66		5.83		5.67		4.83
C20										
O21/C21						6.57		2.46		9.33
O22/N22/C22						4.75		1.78		6.05
O23/N23						4.81		1.77		6.17
O24/C24					3.55					
O25									5.09	

的组成是极为相似的. HOMO 主要由 N7 和苯环附近的原子组成, 而 LUMO 则主要由 N8 和吡啶酮环附近的原子组成. 从 HOMO 到 LUMO, N7 和苯环

附近的原子对轨道的贡献明显减少, N8 和吡啶环及吡啶环上吸电子基对轨道的贡献明显增加, 且当苯环上有给电子基时, 吡啶酮环及环上吸电子基的

表 5 其它吡啶酮系偶氮类化合物吸收光谱实测值和预测值
Table 5 The observed visible absorption maxima and corresponding predicted results of other pyridone azo compounds

Substituent	$\lambda_{\text{obs}}^a/\text{nm}$	$\lambda_{\text{cal}}^b/\text{nm}$	ZINDO/S		
			Z_{O}^c	$\text{OWF}_{\pi-\pi}^d$	$\lambda_{\text{cal}}/\text{nm}$
$R_1=\text{H}$ $R_2=\text{H}$ $R_3=\text{CN}$ $R_4=\text{CH}_3$	425	450	-0.386	0.516	430.36
$R_1=\text{OCH}_3$ $R_2=\text{H}$ $R_3=\text{H}$ $R_4=\text{C}_6\text{H}_5$	454	-	-0.402	0.533	451.29
$R_1=\text{OCH}_3$ $R_2=\text{H}$ $R_3=\text{H}$ $R_4=\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$	456	-	-0.413	0.544	452.47

a) λ_{obs} : the observed visible absorption maxima; b) λ_{cal} : calculated visible absorption maxima based on PPP method; c) Z_{O} : the average net charge on oxygen on carbonyls; d) $\text{OWF}_{\pi-\pi}$: $\pi-\pi$ overlap weighting factor calculated by equation (1)

贡献增加更加显著. N7 是亚氨基上氮原子, 具有很强的给电子性, 可以认为它们吸收能量之后, 电子产生了一系列跃迁, 而由共轭体系中给电子体向受电子体的跃迁, 对应着最高可见吸收波长. 吡啶酮系偶氮类化合物分子是典型的给电子-受电子共轭发色体. 其中给电子基主要是亚氨基, 受电子体主要是吡啶环上的羰基、氰基等. 若在苯环上引入给电子取代基, 则延长了体系的共轭链, 增强了染料分子两端的不对称性, 从而降低了体系的激发能, 就引起深色效应. 反之, 则导致浅色效应, 这与 NBO 分析的结果一致. 表 3 中苯环上有甲氧基和甲基取代的化合物波长大于其它同类化合物的原因即在于此.

2.6 可见吸收光谱的预测

为验证上述计算和结论的适用性, 本文对其它一些同类吡啶酮系偶氮类化合物的可见吸收光谱进行了预测, 分子的优化构型也是由 B3LYP/6-311G* 方法优化得到的, 将所得构型参数 Z_{O} 代入式(1)求得 $\text{OWF}_{\pi-\pi}$, 而后用 ZINDO/S 方法计算它们的最高可见吸收波长, 计算结果如表 5 所示. 为便于比较, 将 PPP 法的计算值和实测值^[5-6,15]也一并列出. 由表 5 可见, 计算结果与实测值比较吻合, 表明式 (1) 有较好的适用性.

3 结论

以 Gaussian03 程序包为工具, 采用 B3LYP 密度泛函方法优化构型, 通过 NBO 分析发现, 当苯环上有供电基团存在时, 体系共轭程度增大. 用 TDDFT 法和 ZINDO/S 法都可以较准确计算吡啶酮系偶氮类化合物的可见吸收光谱, 通过比较发现选取合适的 $\text{OWF}_{\pi-\pi}$ 值, ZINDO/S 法可以较快地得到更精确的结果. 通过回归分析, 发现 $\text{OWF}_{\pi-\pi}$ 与吡啶环酮上羰基氧原子电荷 Z_{O} 存在较好的线性关系, 利

用这一关系, 对其它同类染料的可见吸收光谱的预测结果与实测值较吻合, 证明了其具有一定的普遍适用性. 分子轨道研究表明, 此类化合物最高吸收波长是分子吸收光之后电子从 HOMO 向 LUMO 的跃迁, 即电子从共轭体系中给电子体跃迁到受电子体引起的. 这对提高染料分子可见吸收光谱预测的准确度, 揭示分子结构与吸收光谱之间的规律有较大的作用.

References

- 1 Yang, X. W.; Zhang, S. S. Disperse dyes. Beijing: Chemical Industry Press, 1989: 131 [杨新伟, 张澍声. 分散染料. 北京: 化学工业出版社, 1989: 131]
- 2 Wear, M. A. *Dyes Pigm.*, **1982**, *3*: 81
- 3 Cheng, L. B.; Chen, X.; Hou, Y. F. *Dyes Pigm.*, **1986**, *7*: 373
- 4 Cee, A.; Horakora, B.; Tycka, A. *Dyes Pigm.*, **1988**, *9*: 357
- 5 Chen, X.; Gao, K.Y.; Cheng, L.B.; Hu, J. Z. *Dyestuff Industry*, **1986**, *23*(5): 14 [陈兴, 高昆玉, 程佰柏, 胡家振. 染料工业 (*Ranliao Gongye*), **1986**, *23*(5):14]
- 6 Cheng, L.B.; Chen, X.; Hou, Y.F.; Griffiths, J. *Dyes Pigm.*, **1989**, *10*: 123
- 7 Liao, Y.; Su, Z. M.; Chen, Y. G.; Kan, Y. H. *Chem. J. Chinese Universities*, **2003**, *24*(3): 477 [廖奕, 苏忠民, 陈亚光, 阚玉和. 高等学校化学学报(*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xubao*), **2003**, *24*(3): 477]
- 8 Runge, E.; Gross, E. K. U. *Phys. Rev. Lett.*, **1984**, *52*(7):997
- 9 Song, Z. L.; Zhang, F. S.; Chen, X. Q.; Zhao, F. Q. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2003**, *19*(2): 130 [宋争林, 张复实, 陈锡侨, 赵福群. 物理化学学报(*Wuli Huaxue Xuebao*), **2003**, *19*(2):130]
- 10 Yuan, S. F.; Chen, Z. R.; Cai, H. X. *Chinese Chem. Lett.*, **2003**, *14*(11): 1189
- 11 Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B. *et al.* Gaussian 03. Pittsburgh PA:Gaussian, Inc., 2003
- 12 Reed, A. E.; Curtin, L. A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.*, **1988**, *88*(6): 899
- 13 Carpenter, J. E.; Weinhold, F. *J. Mol. Struct.*, **1988**, *169*: 41
- 14 Yi, X. H.; Li, L. M.; Xu, G. X. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **1994**, *8*(3) 254 [义祥辉, 黎乐民, 徐光宪. 物理化学学报(*Wuli Huaxue*

Xuebao, 1994, 8(3): 254]

15 Peng, B.; Li, M. J.; Cheng, L. B. *Dyestuff Industry*, 1996, 33 (3): 1

[彭 勃, 李慕洁, 程侣柏. 染料工业 (*Ranliao Gongye*), 1996,

33(3): 1]

Prediction of Visible Absorption of Pyridone Azo Compounds

LIU, Jun-Na CHEN, Zhi-Rong YUAN, Shen-Feng

(*Department of Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027*)

Abstract Based on B3LYP method of DFT, the geometry of pyridone azo compounds was optimized at the level of 6-311G* basis, and analyzed by NBO (nature bond orbital) method. Their visible absorption maxima were calculated with TDDFT method and ZINDO/S method, the results agreed with the observed values excellently. It was shown that the visible absorption maxima can be calculated more precisely in much shorter time with ZINDO/S method by adjusting that the value of π - π overlap weighting factor ($OWF_{\pi-\pi}$) than TDDFT method. In the process of calculation with ZINDO/S, in virtue of the method of regression it was found that the linear relationship between $OWF_{\pi-\pi}$ and Z_O (the average net charge on oxygen of the two carbonyl-groups in pyridone) was excellent, $OWF_{\pi-\pi}=0.11425-1.04718Z_O$, that is, with the drop of Z_O , $OWF_{\pi-\pi}$ increased. The relationship not only could be explained in terms of quantum theory, but also could be used to predict the visible absorption maxima of other pyridone azo compounds in the same series. What's more, the study on molecular orbital implied that the electron transition from the electron donators to electron acceptors of conjugate system resulted in their visible absorption maxima.

Keywords: Pyridone azo compound, NBO, TDDFT, ZINDO/S