

Квантово-химическое моделирование строения и свойств азопроизводных флороглюцина

© Гусаров²⁺ Дмитрий Сергеевич, Рябов¹ Михаил Алексеевич,
Ву¹ Тхи Нгок Ань и Ковальчукова^{1,2*} Ольга Владимировна

¹Кафедра общей химии. Российский университет дружбы народов.
ул. Миклухо-Маклая, 6. г. Москва, 117198. Россия.

²Кафедра органической химии. Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство). ул. Садовническая, д. 33. стр. 1. г. Москва, 115035. Россия.

E-mail: gusarovbusyman@gmail.com

*Ведущий направление; ⁺Поддерживающий переписку

Ключевые слова: азопроизводные, флороглюцин, электронные спектры поглощения, ИК спектры, УФ спектры, квантово-химическое моделирование.

Аннотация

Квантово-химическим методом DFT/B3LYP выполнено моделирование строения молекул 2-((2-гидроксифенил)диазонил)бензол-1,3,5-триол (L^1) и 2-((2-гидрокси-4-нитрофенил)диазонил)бензол-1,3,5-триол (L^2). Определены геометрическое и электронное строение молекул в различных таутомерных формах. Показано, что стабильность данных соединений обусловлена в первую очередь наличием прочных внутримолекулярных водородных связей (ВВС), замыкающих шестичленные циклы, а изомеры молекулы, предполагающие образование ВВС, замыкающих пятичленные циклы, менее стабильны. В целом для молекул L^1 и L^2 азотаутомеры найдены на 4 и 3 кДж/моль более устойчивыми, чем гидразотаутомеры соответственно. Столь незначительное отличие в энергиях молекул для газовой фазы не позволило сделать вывод о форме существования молекул в растворах или в кристаллическом состоянии. Для оценки возможности перехода между таутомерами нами методом DFT выполнен расчет переходного состояния (ПС) между азо- и гидразотаутомерами молекул L^1 и L^2 . Барьер перехода из азо-формы в гидразо-форму равен 14 кДж/моль для молекул L^1 и L^2 . Рассчитаны межатомные расстояния, углы, заряды на атомах, ИК и электронные спектры поглощения таутомерных форм молекул L^1 и L^2 . Установлено, что длинноволновая полоса (ДП) ЭСП сдвигается батохромно при переходе от азо- к гидразотаутомеру на 41 нм для L^1 и на 40 нм для L^2 . Введение нитрогруппы также приводит к батохромному сдвигу ДП ЭСП на 22 нм при переходе от азо-таутомера L^1 к L^2 и на 21 нм при переходе от гидразо- L^1 к гидразо- L^2 .