



UDK: 535.6: 535.32

Ориф ФАЙЗУЛЛАЕВ,

Преподаватель Джизакского филиала Национального университета Узбекистана,

E-mail: oriffayzullayev4005@gmail.com

Дилишода ЕРГАШОВА,

Студентка Джизакского филиала Национального университета Узбекистана,

Доктор философии по физико-математическим наукам, на основе рецензии Ш. Норберкова

ELECTRONIC SPECTRA AND PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF 7-HYDROXYCOUMARIN DERIVATIVES USING DFT AND TD-DFT METHODS

Annotation

Using DFT and TD-DFT methods with the B3LYP/6-311++G (d,p) hybrid functional, the dye molecule was optimized, and the charge distribution and dipole moments in the ground (μ_g) and excited (μ_e) states were calculated. Additionally, the chemical potential (μ), electronegativity (χ), and chemical hardness (η) were evaluated. The low values of the chemical potential for the cationic form of 7-hydroxycoumarin indicate that the cation is more stable and less reactive compared to other forms. The calculations show that the neutral form of the dye molecule has a high chemical hardness, which indicates its low donor ability in this form.

Key words. 7-Hydroxycoumarin, cation, anion, tautomer, charge, dipole moment, DFT, electrophile, nucleophile.

ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ 7- ГИДРОКСИКУМАРИНА, ИССЛЕДОВАННЫЕ МЕТОДАМИ DFT И TD-DFT

Аннотация

С помощью методов DFT и TD-DFT с использованием гибридного функционала B3LYP/6-311++G(d,p) была оптимизирована молекула красителя, рассчитано распределение зарядов и дипольные моменты в основном (μ_g) и возбужденном (μ_e) состояниях. Также были оценены химический потенциал (μ), электроотрицательность (χ) и химическая жесткость (η). Низкие значения химического потенциала катионной формы 7-гидроксикумарина указывают на то, что в сравнении с другими формами молекула в катионном состоянии является более стабильной и менее реакционноспособной. Расчеты показывают, что нейтральная форма молекулы красителя обладает высокой химической жесткостью, что свидетельствует о низкой донорной способности молекулы в данной форме.

Ключевые слова. 7-гидроксикумарин, катион, анион, таутомер, заряд, дипольный момент, DFT, электрофил, нуклеофил.

DFT VA TD-DFT USULLARI YORDAMIDA 7-GIDROKSIKUMARIN HOSILALARINING ELEKTRON SPEKTRLARI VA FIZIK-KIMYOVIY TAVSIFI

Annotatsiya

DFT va TD-DFT usullari yordamida B3LYP/6-311++G (d,p) gibrif funksionalidan foydalangan holda bo'yq molekulasi optimallashtirildi, zaryadlarning taqsimlanishi va dipol momentlari asosiy (μ_g) va uyg'ongan (μ_e) holatlarda hisoblab chiqildi. Shuningdek, kimyoviy potensial (μ), elektrmanifiylik (χ) va kimyoviy qattiqlik (η) baholandi. 7-gidroksikumarin kation shaklining kimyoviy potensialining past qiymatlari ushbu shaklining boshqa turlarga nisbatan barqarorroq va kamroq reaktiv ekanligini ko'rsatadi. Hisoblashlar bo'yq molekulasining neytral shaklida kimyoviy qattiqlik yuqori ekanligini ko'rsatadi, bu esa ushbu shaklda molekulaning donorlik qobiliyatining pastligidan dalolat beradi.

Kalit so'zlar. 7-Gidroksikumarin, kation, anion, toutamer, zariyad, dipol moment, DFT, elektrofil, nukleofil.

Введение. 7-гидроксикумарин и его производные находятся в центре многочисленных теоретических и экспериментальных исследований благодаря их широкой области применения и чувствительности к растворителю. Эти соединения обладают способностью поглощать в ближнем ультрафиолетовом диапазоне и флуоресцировать в сине-зеленой области. Поэтому они активно используются в различных областях в качестве флуорофоров, включая биологические зонды, лазерные красители, солнечные панели и химические сенсоры [1,2]. Кроме того, их электронные и оптические свойства значительно зависят от воздействия растворителя, что может приводить к структурным изменениям, особенно в кислых и основных средах [3,4].

Различные формы молекулы 7-гидроксикумарина (нейтральная, катионная, анионная и таутомерная) могут подвергаться спектральным и фотохимическим изменениям под воздействием окружающей среды. Например, катионная форма с большей вероятностью образуется в кислой среде, тогда как анионная форма преобладает в щелочных условиях. Такие процессы протонирования и депротонирования могут значительно влиять на оптические свойства молекулы.

Методы DFT и TD-DFT являются современными вычислительными подходами, позволяющими точно моделировать электронную структуру и оптические свойства, и их применение в исследованиях продолжает расширяться [5]. Подход TD-DFT демонстрирует хорошее соответствие с экспериментальными данными и обеспечивает надежные

результаты при определении спектральных характеристик. В данном исследовании проведены квантово-химические расчеты, а полученные результаты сопоставлены с экспериментальными данными, имеющимися в литературе.

Этот теоретический метод моделирования позволяет глубже понять спектральные и фотохимические свойства молекулы. Полученные результаты помогут изучить влияние растворителя и состояния протонирования на молекулярную структуру, а также объяснить экспериментальные наблюдения. Более того, результаты исследования могут иметь практическое значение для разработки оптических материалов, биологических сенсоров и флуоресцентных систем.

Методика и техника эксперимента. Расчеты выполнены с использованием программы Gaussian09. Для изучения оптимизации молекулярной геометрии в основном (S_0) и возбужденном (S_1) электронных состояниях применялся метод DFT (функционал B3LYP и базисный набор 6-311++G(d,p)). Для анализа оптических свойств проведены расчеты методом TD-DFT. Влияние растворителей моделировалось с использованием метода PCM [6]. На рис.1 представлена химическая структура исследованных соединений 7-гидроксикумарина.

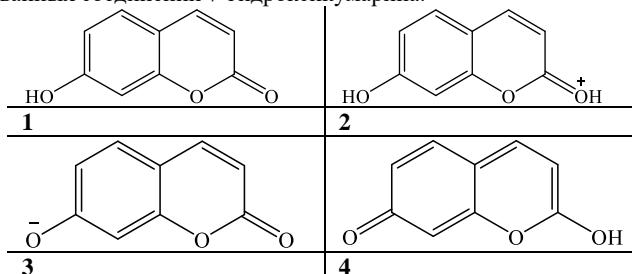


Рисунок 1. Химические структуры молекул 7-гидроксикумарина, использованных в исследовании: нейтральная форма (1), катионная форма (2), анионная форма (3), таутомерная форма (4).

Результаты и обсуждение. Для объяснения природы наблюдавшихся явлений сначала проанализируем распределение электронной плотности и порядок связей между различными формами молекулы 7-гидроксикумарина на основе результатов квантово-химических расчетов (Таблица 1).

Результаты расчетов показывают, что в нейтральной форме распределение зарядов на атомах является относительно стабильным, тогда как в ионных формах наблюдаются значительные изменения. В анионной форме введение дополнительных электронов приводит к увеличению отрицательного заряда на некоторых атомах, тогда как в катионной форме потеря электронов вызывает усиление положительного заряда. В частности, изменения плотности заряда наблюдаются на атомах кислорода в карбонильной и гидроксильной группах, что оказывает непосредственное влияние на химические и физические свойства молекулы.

Сравнение длин связей показало, что процесс ионизации оказывает значительное влияние на структурные параметры молекулы. В нейтральной форме длины связей C1–C2 и C2–C3 составляют 1.415 Å и 1.385 Å соответственно, тогда как в катионной форме эти связи остаются практически неизменными. В анионной форме же они удлиняются до 1.462 Å и 1.448 Å (таблица 1). Эти изменения связаны с перераспределением π-электронной системы, при котором в анионной форме усиливается делокализация, что приводит к удлинению связей. В катионной форме длина связи C2–O12, соединяющей карбонильный атом кислорода, сокращается по сравнению с нейтральной формой, что связано со снижением плотности электронов в данной группе и ослаблением π-резонансного эффекта. В таутомерной форме длина этой связи уменьшается еще больше, что отражает перераспределение электронной плотности в результате переноса протона. При этом некоторые связи бензопиронового кольца удлиняются, что свидетельствует о возрастании делокализации электронов.

Анализ валентных углов также показал значительные изменения между ионными и таутомерными формами. В нейтральной форме угол C2–C1–C6 составляет 119.56°, тогда как в анионной форме он увеличивается до 122.22°. Это расширение может быть связано с перераспределением электронной плотности в анионной форме, при котором молекула стремится стабилизировать свою пространственную конфигурацию. В то же время угол C1–C2–C3 в нейтральной форме равен 120.80°, остается практически неизменным в катионной форме, но уменьшается до 115.10° в анионной форме (таблица 1). Это свидетельствует о деформации геометрии молекулы вследствие локализации электронов.

В таутомерной форме валентные углы изменяются еще более заметно, особенно в области карбонильной и гидроксильной групп. Например, угол O7–C8–O11 в нейтральной форме составляет 117.53°, тогда как в таутомерной форме он сокращается до 109.56° (таблица 1). Это указывает на перестройку молекулярной структуры вследствие протонного переноса и повышение реакционной способности гидроксильной группы.

Таблица 1. Заряды, длины связей и валентные углы 7-гидроксикумарина в основном состоянии

| Atom | Neutral | Kation | Anion | Tautomer | Atom | Neutral | Kation | Anion | Tautomer |
|------|---------|--------|--------|----------|----------|---------|--------|-------|----------|
| C1 | 0.211 | 0.299 | 0.256 | 0.367 | C1 – C2 | 1.415 | 1.418 | 1.462 | 1.475 |
| C2 | -0.580 | -0.594 | -0.651 | -0.606 | C1 – C6 | 1.402 | 1.372 | 1.367 | 1.352 |
| C3 | -0.604 | -0.715 | -0.479 | -0.505 | C2 – C3 | 1.385 | 1.399 | 1.448 | 1.461 |
| C4 | -1.853 | -1.881 | -1.528 | -1.580 | C2 – O12 | 1.364 | 1.335 | 1.255 | 1.233 |
| C5 | 2.307 | 2.294 | 1.984 | 2.059 | C3 – C4 | 1.403 | 1.376 | 1.372 | 1.352 |
| C6 | -0.002 | -0.106 | -0.172 | -0.394 | C4 – C5 | 1.461 | 1.416 | 1.425 | 1.444 |
| O7 | -0.116 | -0.063 | -0.156 | -0.087 | C4 – O7 | 1.327 | 1.382 | 1.382 | 1.394 |
| C8 | 0.208 | 0.288 | 0.154 | 0.062 | C5 – C6 | 1.398 | 1.417 | 1.422 | 1.440 |
| C9 | -0.053 | -0.042 | -0.208 | -0.047 | C5 – C10 | 1.421 | 1.409 | 1.406 | 1.372 |
| C10 | -0.194 | -0.021 | -0.066 | 0.033 | O7 – C8 | 1.505 | 1.322 | 1.395 | 1.327 |
| O11 | -0.284 | -0.130 | -0.381 | -0.173 | C8 – C9 | 1.409 | 1.392 | 1.437 | 1.365 |
| O12 | -0.207 | -0.146 | -0.444 | -0.320 | C8 – O11 | 1.207 | 1.305 | 1.220 | 1.336 |
| | | | | | C9 – C10 | 1.407 | 1.381 | 1.374 | 1.419 |

| Atom | Neutral | Kation | Anion | Tautomer |
|---------------|---------|--------|--------|----------|
| C2 – C1 – C6 | 119.56 | 120.30 | 122.22 | 122.40 |
| C1 – C2 – C3 | 120.80 | 120.81 | 115.10 | 115.95 |
| C1 – C2 – O12 | 122.18 | 122.71 | 121.91 | 121.58 |
| C3 – C2 – O12 | 117.02 | 116.48 | 122.99 | 122.47 |

| | | | | |
|---------------|--------|--------|--------|--------|
| C2 – C3 – C4 | 118.78 | 117.53 | 121.41 | 120.04 |
| C3 – C4 – C5 | 121.78 | 123.67 | 122.65 | 123.91 |
| C3 – C4 – O7 | 117.17 | 117.48 | 118.03 | 118.12 |
| C5 – C4 – O7 | 121.05 | 118.85 | 119.33 | 117.96 |
| C4 – C5 – C6 | 117.99 | 117.10 | 116.82 | 116.41 |
| C4 – C5 – C10 | 117.55 | 118.18 | 117.89 | 118.77 |
| C6 – C5 – C10 | 124.45 | 124.71 | 125.29 | 124.82 |
| C1 – C6 – C5 | 121.07 | 120.58 | 121.80 | 121.28 |
| O7 – C8 – C9 | 115.92 | 122.60 | 116.34 | 123.29 |
| O7 – C8 – O11 | 117.53 | 115.42 | 116.73 | 109.56 |
| C9 – C8 – O11 | 126.54 | 121.98 | 126.93 | 127.14 |
| C8 – C9 – C10 | 121.55 | 117.75 | 120.78 | 117.75 |
| C5 – C10 – C9 | 120.94 | 121.14 | 122.01 | 121.04 |

Дипольные моменты также отражают различия между ионными и таутомерными формами молекулы. В нейтральной форме дипольный момент составляет 6.725 Дебай, что характеризует уровень поляризации молекулы. В катионной форме дипольный момент уменьшается до 2.370 Дебай, что связано с потерей электронов и снижением общей поляризуемости молекулы. В анионной форме дипольный момент увеличивается до 6.982 Дебай, что обусловлено влиянием дополнительных электронов на общее распределение заряда. В таутомерной форме дипольный момент достигает 9.822 Дебай, что объясняется значительными изменениями электронной плотности при переносе протона и увеличением общей поляризуемости молекулы.

Поглощение и люминесценция. Согласно результатам квантово-химических расчетов, анионная форма **3** должна поглощать и люминесцировать на более длинных волнах по сравнению с нейтральной формой **1**. Это обусловлено наличием в хромофоре свободно движущихся зарядов, которые снижают энергию возбуждения [10]. Расчеты показывают, что спектр поглощения нейтральной формы **1** ($\lambda = 300$ нм) по сравнению с анионной формой смещен батохромно на 73 нм (таблица 2).

Таутомерная форма **4**, поскольку большая часть ее хромофора имеет кинонOIDную структуру, должна демонстрировать еще большее батохромное смещение по сравнению с исходной формой **1**. Квантово-химические расчеты показывают, что форма **4** смещена на 90 нм батохромно по сравнению с анионной формой **3** (рис.2).

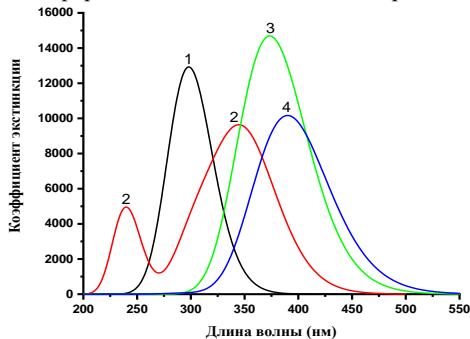


Рисунок 2. Спектры поглощения различных форм 7-гидроксикумарина: нейтральной (1), катионной (2), анионной (3) и таутомерной (4).

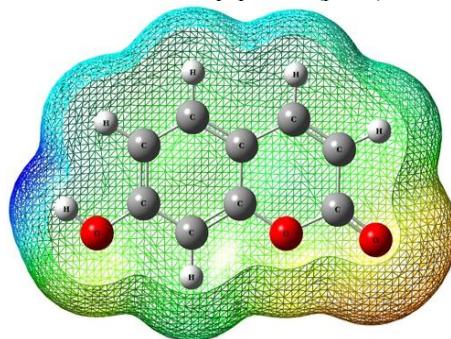


Рисунок 3. Распределение электронной плотности в молекуле 7-гидроксикумарина согласно базисному набору 6-311++G(d,p).

Растворитель-зависимые спектральные изменения. 7-гидроксикумарин является слабой кислотой, и в полярных растворителях он может частично существовать в анионной форме. Однако результаты квантово-химических расчетов показывают, что в растворах DMF и воды не наблюдается полосы поглощения, соответствующей анионной форме **3**. Кроме того, экспериментальные данные показывают, что в водных и DMF растворах 7-гидроксикумарина выполняется закон Ламберта-Бера, что означает отсутствие агрегации молекул в растворе [10]. Спектральные свойства катионной формы. Согласно квантово-химическим расчетам, полоса поглощения катионной формы **2** по сравнению с анионной формой **3** смещена всего на 22 нм. Это правильно отражает тенденции спектрального сдвига, наблюдавшиеся в последовательности ионизации и таутомеризации **1** → **2** → **3** → **4** (рис.2).

Карта молекулярного электростатического потенциала (МЭП) (рис.3) позволяет определить области молекулы с наибольшей локализацией положительного и отрицательного заряда, что помогает выявить потенциальные зоны протонирования. На карте красный цвет указывает на области с высокой электронной плотностью (электрофильные центры), а синий – на области с низкой электронной плотностью (нуклеофильные центры). Как видно из рис.3, максимальный отрицательный заряд сосредоточен на атоме кислорода карбонильной группы, что делает его более основным по сравнению с другими аналогичными атомами в молекуле 7-гидроксикумарина [8].

Графическое представление высшей заполненной молекулярной орбитали (HOMO) и нижней свободной молекулярной орбитали (LUMO) производного 7-гидроксикумарина в газовой фазе показано на рис.4. Видно, что в основном состоянии электронная плотность равномерно распределена по всей молекуле, но при переходе в возбужденное состояние она смещается в сторону карбонильной группы и бензопиронового кольца. Знание значений энергий E_h и E_L позволяет оценить параметр химической жесткости (η), который определяет химическую стабильность молекулы. На основе этих энергий также могут быть рассчитаны химический потенциал (μ) и электроотрицательность (χ) (Таблица 2) с помощью следующих выражений [11,12].

$$\eta = \frac{E_{LOMO} - E_{HOMO}}{2}, \quad \mu = \frac{E_{LOMO} + E_{HOMO}}{2}, \quad \chi = -\frac{E_{LOMO} + E_{HOMO}}{2}$$

Таблица 2. Рассчитанные значения, сила осциллятора E_{HOMO} , E_{LUMO} , разница энергии (E_g), дипольный момента (ρ), электроотрицательность (χ), химический потенциал (μ), химическая твердость (η) и время жизни возбужденного состояния (t) молекулярной структуры 7-гидроксикумарина в газовой фазе и различных растворителях.

| Форма | $\lambda_{(max)}$ | f | $E_{HOMO}(eV)$ | $E_{LUMO}(eV)$ | $E_g(eV)$ | $\mu(eV)$ | $\eta(eV)$ | $\chi(eV)$ | $\rho(D)$ | $\tau(ns)$ |
|----------|-------------------|------|----------------|----------------|-----------|-----------|------------|------------|-----------|------------|
| Нейтраль | 300 | 0.31 | -6.589 | -2.136 | 4.447 | -4.36 | 2.224 | 4.36 | 6.725 | 0.29 |
| Катион | 351 | 0.21 | -10.93 | -7.085 | 3.847 | -9.01 | 1.924 | 9.01 | 1.428 | 0.56 |
| Анион | 373 | 0.36 | 1.514 | 1.593 | 0.439 | 3.47 | 0.220 | -3.47 | 5.968 | 0.41 |
| Таутомер | 390 | 0.25 | -5.929 | -2.663 | 3.266 | -4.30 | 1.633 | 4.30 | 9.106 | 0.71 |

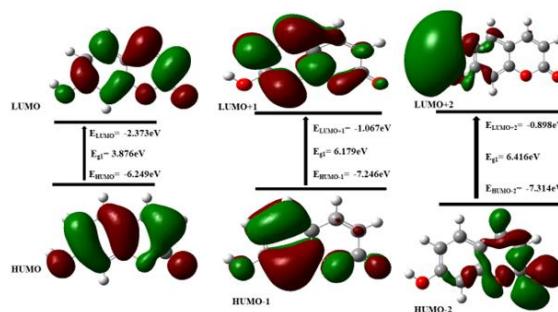


Рисунок 4. Графическое представление высшей занятой (HOMO), низшей свободной (LUMO) молекулярных орбиталей, HOMO-1, LUMO+1, HOMO-2, LUMO+2, энергетического зазора между HOMO и LUMO (E_g), энергетического зазора между HOMO-1 и LUMO+1 (E_{g1}) и энергетического зазора между HOMO-2 и LUMO+2 (E_{g2}) для замещенного 7-гидроксикумарина в газовой фазе на основе метода B3LYP/6-311++G (d, p).

Анализ данных показывает, что более низкие значения химического потенциала (μ) катиона в газовой фазе указывают на меньшую вероятность отделения электронов от его молекулярной структуры. Следовательно, катион 2 является более стабильным по сравнению с другими формами и обладает минимальной реакционной способностью. Кроме того, электроотрицательность (χ) катиона 2 выше, что означает его большую способность притягивать электроны от других соединений [13]. Результаты расчетов также показывают, что значение химической жесткости нейтральной формы 7-гидроксикумарина 1 высокое, что свидетельствует о низкой способности этой молекулы к донорству электронов (Таблица 2).

Заключение. Таким образом, выявленные особенности электронного строения и спектрально-флуоресцентных свойств замещенного 7-гидроксикумарина открывают новые перспективы для целенаправленного синтеза. Полученные данные позволяют прогнозировать и контролировать свойства получаемых красителей, варьируя заместители в молекуле 7-гидроксикумарина. Это позволит создавать красители с заранее заданными абсорбционными и излучательными характеристиками и параметрами фотостабильности в различных средах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lakshmikantham, M.V., Brittain H.G. (2004). Coumarins in solution: Spectral properties and solvent effects. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 162(2-3), 339–345.
2. Д.И. Бугаенко, А.В. Карчава, З.А. Юнусова, М.А. Юровская. Химия гетероциклических соединений. **55**, №6. 483–489. (2019).
3. М.Н. Elnagdi, S.O. Abdallah, K.M. Ghoneim, E.M. Ebied, K.N. Kassab. J. Chemistry Reserch. No 2. 44-45. (1997). <https://doi.org/10.1039/A603731C>
4. M. Souilah, M. Hachi, A. Fitri, A.T. Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, H. Zgou. Chemical Data Collections. **45**, №2. 101017 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.cdc.2023.101017>
5. Gavrilovic, I., Gruden-Pavlovic, M., & Zlatar, M. (2017). TD-DFT study of solvent effects on absorption and fluorescence spectra of coumarin derivatives. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(8), 5872-5882.
6. José P. Cerón-Carrasco, M. Fanuel, A. Charaf-Eddin, D. Jacquemin. Interplay between solvent models and predicted optical spectra: A TD-DFT study of 7-OH-coumarin. *Chemical Physics Letters*. 556 (2013) 122-126 <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2012.11.075>
7. A. A. Ishchenko, Structure and Spectral Luminescence Properties of Polymethine Dyes [in Russian], Naukova Dumka, Kiev (1994).
8. A. A. Ishchenko, V. A. Svidro, N. A. Derevyanko, Yu. L. Slominskii, and A. I. Tolmachev, Opt. i Spektr., 66, 1302–1306 (1989).
9. A. V. Kulinich, N. A. Derevyanko, and A. A. Ishchenko, J. Photochem. Photobiol. A, 188, 207–217 (2007).
10. Файзулаев О. Т. СОЛЬВАТОХРОМИЯ И СОЛЬВАТОФЛУОРОХРОМИЯ В РАСТВОРАХ 7-ГИДРОКСИКУМАРИНА //Polish Journal of Science. – 2021. – №. 38-1. – С. 31-33.
11. M. Y. Tu, Y. Yang, Y. Li, C. He. Pharmacological Research. **169**, 105615 (2021). <http://dx.doi.org/10.1016/j.phrs.2021.105615>
12. Ch. R. Sahoo, J. Sahoo, M. Mahapatra, D. Lenka, P.K. Sahu, B. Dehury, R.N. Padhy, S.K. Paidesetty. Arab. J. Chem. 14, №2. 1-58 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.102922>
13. S. A. Gawad, M. Sakr. J. Mol. Struc. 1248 131413 (2022). <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.131413>