

2-环己烯酮紫外光谱及其溶剂效应的 密度泛函理论计算

李磊, 刘鹏, 郑银萍, 郑旭明

(浙江理工大学化学系, 杭州 310018)

摘要: 针对2-环己烯酮在不同溶剂中紫外吸收谱带发生位移的现象,采用密度泛函理论结合极化连续介质模型(PCM)和自洽等密度表面极化连续介质模型(SCIPCM),研究2-环己烯酮的电子激发光谱及其溶剂效应。结果表明:SCIPCM溶剂模型对2-环己烯酮在非质子性溶剂和质子性溶剂中的电子跃迁能的估算是合适的。计算并指认了2-环己烯酮和2-环己烯酮-(H₂O)_n簇合物($n=1,2$)的紫外光谱,并发现R2簇合物有两个特有电子跃迁带。簇合物的氢键稳定化能计算结果表明R2簇合物是最稳定的构型。R2簇合物的计算光谱与实验光谱基本吻合,说明氢键的相互作用是2-环己烯酮在水中紫外吸收谱带红移的主要原因。

关键词: 2-环己烯酮; 紫外光谱; 电子跃迁; 溶剂效应; 密度泛函理论计算

中图分类号: O643.12 **文献标志码:** A

0 引言

由激发态势能面锥形交叉机制引导的 $^1\pi\pi^* \rightarrow ^1n\pi^*$ 内转换被认为在核酸碱基超快激发态动力学中扮演重要作用^[1],并得到大量理论和实验研究的支持^[2-12]。但最新的理论研究提出,芳香生物分子和核酸碱基的 $^1\pi\pi^* \rightarrow ^1\pi\sigma^*$ 内转换是另一条由氢键作用引起的激发态势能面锥形交叉机制,它在芳香生物分子激发态衰变过程中也扮演重要角色^[13]。Franck-Condon区域锥形交叉动力学过程极为快速,目前的实时时间分辨技术难以直接跟踪。为了揭示 $^1\pi\pi^* / ^1\pi\sigma^*$ 势能面锥形交叉的氢键调控机制,我们近期采用共振拉曼光谱探索了3-氨基-2-环己烯酮在Franck-Condon区域的激发态动力学信息^[14],以深入理解氢键调控势能面锥形交叉机制的结构要素。本文采用密度泛函理论研究2-环己烯酮的紫外吸收光谱及其溶剂效应,考察溶剂极性和氢键作用对电子跃迁的影响,为深入研究2-环己烯酮激发态动力学奠定基础。

1 实验与理论计算

1.1 实验材料及仪器

2-环己烯酮(优级纯,纯度98.0%,Aldrich公司),乙腈(光谱纯,纯度99.9%,安徽时联特种试剂股份有限公司)。Varian Cary 50 CONC紫外可见光谱仪(驭诺实业有限公司)。

1.2 理论计算

所有量子化学计算均采用密度泛函理论方法^[15-16]并由Gaussian 03W程序包^[17]完成。2-环己烯酮的几何结构优化和振动频率计算在B3LYP/6-31++G(d,p)理论水平下获得。电子跃迁能计算在B3LYP-TD/6-31++G(d,p)理论水平下获得。在计算氢键稳定化能时,对自由基函数引起的基组叠加误差(BSSE),采用Boys和Bernardard的完全均衡校正法(Full Counterpoise Procedure)加以消除。校正后相互作用能的计算公式如下: $\Delta E(\text{BSSE}) = E_{\text{AB}} - E_{\text{A(B)}} - E_{\text{B(A)}}$,其中A和B代表2-环己烯酮和(H₂O)_n($n=1,2$)分子, E_{AB} 是簇合物

收稿日期: 2012-05-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(21033002)

作者简介: 李磊(1985-),男,山东滕州人,硕士研究生,主要从事光化学反应动力学的研究。

AB 的能量, $E_{A(B)}$ 是簇合物中 B 所有原子核设为携带虚轨道的傀儡原子时计算获得的单体 A 的能量, $E_{B(A)}$ 是簇合物中 A 所有原子核设为携带虚轨道的傀儡原子时计算得到的单体 B 的能量。溶剂效应计算分别采用极化连续介质模型 (polarizable continuum model, PCM) 和自洽等密度表面极化连续介质模型 (self consistent isodensity polarizable continuum model, SCIPCM)。

2 结果与讨论

至今,有关 2-环己烯酮的电子光谱指认和溶剂效应研究尚无文献报道。图 1 示出 2-环己烯酮在环己烷(C_6H_{12})、乙腈(CH_3CN)和水溶液中的紫外吸收光谱,最大吸收波长分别为 $\lambda_{max} = 219, 223$ 和 231 nm, 相应的摩尔消光系数 ϵ 分别为 1.15×10^4 、 1.14×10^4 和 1.03×10^4 $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ 。图 1 可见, 2-环己烯酮的最大吸收波长 λ_{max} 发生显著红移。为了探讨溶剂极性和氢键作用的影响,我们开展含时密度泛函理论 (TD-DFT) 计算研究。溶剂极性效应分别由极化连续介质模型 (PCM) 和自洽等密度表面极化连续介质模型 (SCIPCM) 计算获得,水的氢键作用通过 2-环己烯酮- H_2O 簇合物的相关计算获得。

在 B3LYP/6-31++G(d, p) 计算水平下获得的 2-环己烯酮在水中形成的 1:1 和 2:1 簇合物的几何结构示于图 2。氢键稳定化能的计算结果列于

表 1。表 1 中的计算结果表明 R2 和 L2 构型要比 R1 和 L1 构型稳定,而最稳定的构型为 R2。进一步计算说明在簇合物中增加水的数目会增加氢键稳定化能,但幅度有限。这主要与氢键的饱和性有关。此外,计算结果还表明形成水簇合物不会显著改变 2-环己烯酮的键长和键角,但会显著改变 2-环己烯酮中电荷在各原子上的相对分布。可以预计这种电荷分布的改变将会影响电子跃迁能。

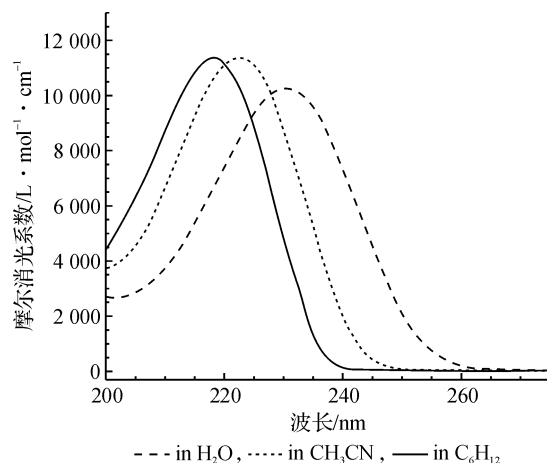


图 1 2-环己烯酮在环己烷、乙腈和水中的紫外吸收光谱

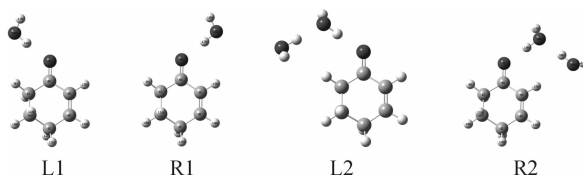


图 2 簇合物的几何结构示意图

表 1 簇合物在气相下的氢键稳定化能

簇合物	E_{AB}	$E_{A(B)}$	$E_{B(A)}$	BSSE energy	ΔE (kcal/mol)
L1	-385.135 515	-308.690 635	-76.433 853	0.000 818	-6.4
R1	-385.135 396	-308.690 629	-76.433 865	0.000 852	-6.3
L2	-461.581 155	-308.690 573	-152.876 223	0.000 846	-8.5
R2	-461.584 323	-308.690 576	-152.876 986	0.000 943	-9.9

表 2 2-环己烯酮及 R2 簇合物的电子跃迁

激发态	轨道(系数)	电子跃迁	电子跃迁能($\Delta E/\text{nm}$)		振子强度 f	
			计算值	实验值	计算值	实验值
R2 簇合物在水中的电子跃迁						
S ₁	36→37(0.685)	n→π *	318		0.000 3	
S ₂	31→37(0.157)	π ₁ →π *	228	231	0.249 4	0.359 6
	35→37(0.605)	π ₂ →π *				
S ₃	34→37(0.700)	Ryd→H ₂ (O) ₁ →π *	223		0.005 9	
S ₄	33→37(0.705)	Ryd→H ₂ (O) ₂ →π *	209		0.000 4	
S ₅	31→37(0.183)	π ₁ →π *	200		0.001 2	
	32→37(0.655)	Ryd ₁ →π *				

表 2 续

激发态	轨道(系数)	电子跃迁	电子跃迁能($\Delta E/\text{nm}$)		振子强度 f	
			计算值	实验值	计算值	实验值
2-环己烯酮在乙腈中的电子跃迁						
S ₁	26→27(0.68)	n→π [*]	334		0.000 2	
S ₂	23→27(0.14)	π ₁ →π [*]	222	223	0.259 0	0.382 4
	25→27(0.60)	π ₂ →π [*]				
S ₃	26→28(0.68)	n→Ryd ₂	206		0.004 2	
	23→27(0.29)	π ₁ →π [*]				
S ₄	24→27(0.59)	Ryd ₁ →π [*]	196		0.000 9	
	26→29(−0.11)	n→Ryd ₃				

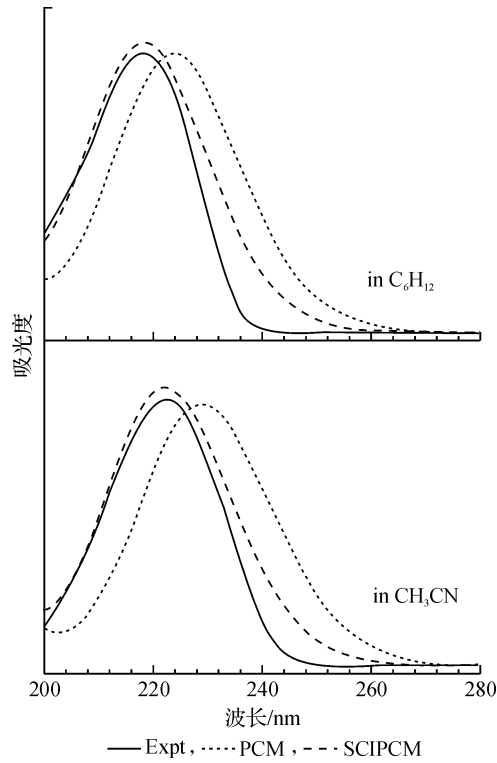


图 3 2-环己烯酮的计算紫外谱与实测光谱

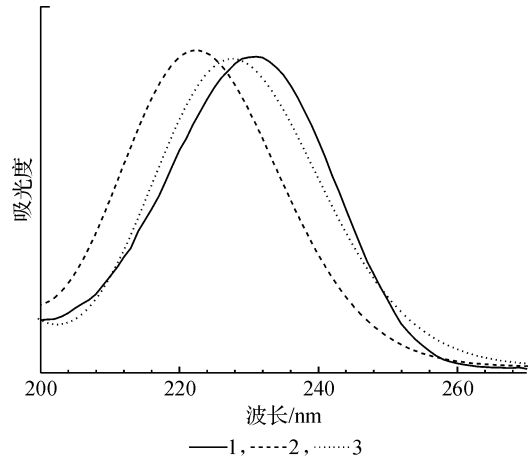


图 4 2-环己烯酮在水溶液中计算紫外谱与实测光谱

图 3 示出 2-环己烯酮的计算和实验紫外光谱的比较,其中上图和下图分别为在环己烷和乙腈溶液

中的紫外光谱。图中实线为实验光谱,虚线为 PCM 溶剂模型下的计算光谱,点划线为 SCIPCM 溶剂模型下的计算光谱。图 3 可见,在环己烷和乙腈溶剂中,由 PCM 溶剂模型计算获得的紫外光谱较实验光谱明显红移,而由 SCIPCM 溶剂模型计算获得的紫外光谱与实验光谱很接近。这说明 PCM 溶剂模型低估了 2-环己烯酮的电子跃迁能,而 SCIPCM 溶剂模型较好地估算了环己烷和乙腈溶剂对 2-环己烯酮相关分子轨道能量的影响。

为了进一步计算模拟氢键对紫外光谱的影响,我们计算了 2-环己烯酮- H_2O 簇合物(图 2)的紫外光谱。图 4 示出在水溶液中由 SCIPCM 溶剂模型计算获得的 2-环己烯酮(虚线)和 2-环己烯酮- $(\text{H}_2\text{O})_2$ R2 簇合物(点划线)的计算紫外谱图与实测光谱的比较。图 4 表明,在不考虑氢键作用时,2-环己烯酮的计算光谱明显高估了电子跃迁能,而考虑了氢键作用以后,2-环己烯酮- $(\text{H}_2\text{O})_2$ R2 簇合物的计算光谱(点划线)与实测光谱(实线)基本吻合,其它三个簇合物(见图 2)的计算光谱的最大吸收波长介于 2-环己烯酮- $(\text{H}_2\text{O})_2$ R2 簇合物和 2-环己烯酮之间。这说明氢键相互作用是导致 2-环己烯酮在水中紫外光谱红移的主要因素,而 2-环己烯酮- $(\text{H}_2\text{O})_2$ R2 簇合物具有最大的氢键作用。图 3 和图 4 的结果说明在 B3LYP/6-31++G(d,p)计算水平下用 SCIPCM 溶剂模型预示在非质子和质子性溶剂下 2-环己烯酮的电子跃迁能是合适的。

表 2 列出了由 SCIPCM 溶剂模型计算获得的 2-环己烯酮- $(\text{H}_2\text{O})_2$ R2 簇合物和 2-环己烯酮分别在水和乙腈溶液中的电子跃迁能(ΔE),分子轨道序号和振子强度(f)。表 2 中相关分子轨道图示于图 5,它们的具体特征描述如下:在图 5(B)中,轨道 23 为羰基与分子中三个亚甲基之间因超共轭作用而形成的弥散轨道,该轨道具有 π 轨道特征,称为 π_1 。轨道 24 为分子中 C—H 键相互作用构成的弥散轨道^[11],

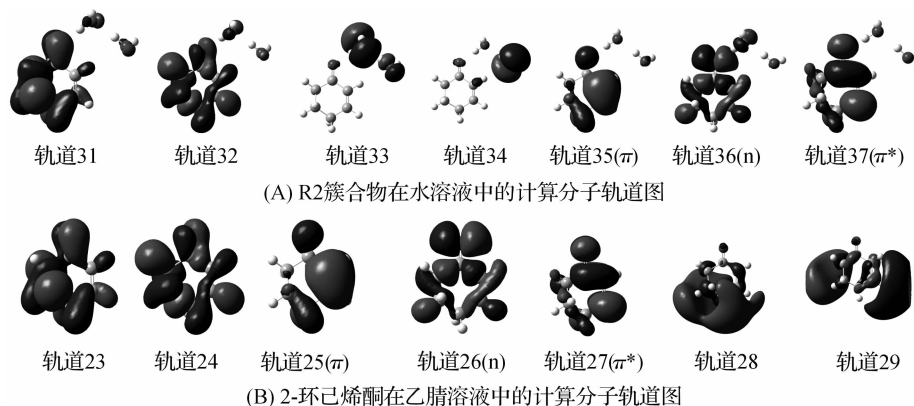


图5 采用 SCIPCM 溶剂模型在 B3LYP/6-31++G(d,p) 计算水平下获得的分子轨道图

称为 Ryd_1 。轨道 25 为分子中 $\text{CH}_2=\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$ 共轭 π 轨道与 4 和 5 位亚甲基上 C—H 弥散轨道构成的 π 轨道,称为 π_2 。轨道 26 的主要特征是羰基氧上的非键轨道,称 n 轨道。轨道 27 是典型的 π 反键轨道,称为 π^* 。该轨道的电子密度主要局域于烯酮($\text{CH}_2=\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$)结构部分。轨道 28 和 29 是典型的弥散轨道,分别称为 Ryd_2 和 Ryd_3 。比较图 5(A)和图 5(B)可见,图 5(A)中的轨道 31,32,35,36 和 37 分别与图 5(B)中的轨道 23,24,25,26 和 27 十分相似。因此它们具有与 2-环己烯酮基本相同的轨道特征。轨道 33 和 34 是 2-环己烯酮- $(\text{H}_2\text{O})_2$ R2 簇合物特有的、局域于水分子上的弥散轨道,分别称为 $\text{Ryd}(\text{H}_2\text{O})_1$ 和 $\text{Ryd}(\text{H}_2\text{O})_2$ 。根据以上轨道特征分析,表 2 给出了 2-环己烯酮- $(\text{H}_2\text{O})_2$ R2 簇合物和 2-环己烯酮相关电子跃迁带的指认结果。

表 2 中的结果显示,在 >200 nm 的光谱区域,2-环己烯酮- $(\text{H}_2\text{O})_2$ R2 簇合物的计算光谱在 228 nm 波长处有一振子强度为 0.249 4 的允许跃迁(电子吸收)带。这与 2-环己烯酮的实测紫外光谱在 231 nm 处有一振子强度 $f=0.359 6$ 的强吸收带(称 A-带吸收)吻合良好。所以,实测光谱中的 231 nm 紫外吸收带被指认为烯酮结构的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁。类似地,利用 SCIPCM 溶剂模型在 B3LYP-TD/6-31++G(d,p) 计算水平下,2-环己烯酮的计算光谱在 222 nm 处有一振子强度 $f=0.259 0$ 的强吸收带。这与实测的紫外光谱在 223 nm 处有一振子强度 $f=0.3824$ 的强紫外吸收带相吻合。显然,水的氢键作用对烯酮结构的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁能和振子强度都产生了一定的影响。表 2 还列出了其它电子跃迁的指认结果。与 2-环己烯酮本身的电子跃迁不同,2-环己烯酮- $(\text{H}_2\text{O})_2$ R2 簇合物在 A-带吸收附近新

增了 $\text{Ryd}(\text{H}_2\text{O})_1 \rightarrow \pi^*$ 和 $\text{Ryd}(\text{H}_2\text{O})_2 \rightarrow \pi^*$ 两个电子跃迁带。这说明水的氢键作用增加了 2-环己烯酮激发态势能面的复杂性,并暗示氢键作用可能为分子的光激发和衰变提供了额外通道。

3 结 论

采用密度泛函理论结合极化连续介质模型(PCM)和自洽等密度表面极化连续介质模型(SCIPCM)研究了 2-环己烯酮的紫外吸收光谱及其溶剂效应。

a) 获得了 2-环己烯酮- $(\text{H}_2\text{O})_n$ 簇合物($n=1, 2$)的氢键稳定化能,计算并指认了 2-环己烯酮和 2-环己烯酮- $(\text{H}_2\text{O})_n$ 簇合物($n=1, 2$)的紫外光谱。结果表明,SCIPCM 比 PCM 更好地估算 2-环己烯酮- $(\text{H}_2\text{O})_n$ 簇合物($n=1, 2$)的氢键稳定化能和电子跃迁能。实测紫外光谱中第一吸收带被指认为烯酮结构的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁。

b) 发现了 2-环己烯酮- $(\text{H}_2\text{O})_2$ 簇合物特有的电子跃迁带。与 2-环己烯酮本身的电子跃迁不同,2-环己烯酮- $(\text{H}_2\text{O})_2$ R2 簇合物在 A-带吸收附近新增 $\text{Ryd}(\text{H}_2\text{O})_1 \rightarrow \pi^*$ 和 $\text{Ryd}(\text{H}_2\text{O})_2 \rightarrow \pi^*$ 两个电子跃迁带。

参考文献:

- [1] Crespo-Hernández C E, Cohen B, Hare P M, et al. Ultrafast excited-state dynamics in nucleic acids[J]. Chem Rev, 2004, 104(4): 1977-2020.
- [2] Broo A, Holmén A. Development of a hybrid quantum chemical and molecular mechanics method with application to solvent effects on the electronic spectra of uracil and uracil derivatives[J]. J Phys Chem A, 1997, 101(13): 3589-3600.
- [3] Gustavsson T, Bányász Á, Lazzarotto E, et al. Solvent effect on the singlet excited-state lifetimes of nucleic acid

- bases: a computational study of 5-fluorouracil and uracil in acetonitrile and water[J]. *J Am Chem Soc*, 2006, 128(50): 607-619.
- [4] Perun S, Sobolewski A L, Domcke W. Role of electron-driven proton-transfer processes in the excited-state deactivation of the adenine-thymine base pair[J]. *J Phys Chem A*, 2006, 110(29): 13238-13244.
- [5] Merchán M, Serrano-Andrés L, Robb M A, et al. Triplet-state formation along the ultrafast decay of excited singlet cytosine[J]. *J Am Chem Soc*, 2005, 127(6): 1820-1825.
- [6] Blancafort L, Robb M A. Key role of a threefold state crossing in the ultrafast decay of electronically excited cytosine[J]. *J Phys Chem A*, 2004, 108(47): 10609-10614.
- [7] Improta R, Barone V. Absorption and fluorescence spectra of uracil in the gas phase and in aqueous solution: a TD-DFT quantum mechanical study[J]. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(44): 14320-14321.
- [8] Matsika S. Radiationless decay of excited states of uracil through conical intersections [J]. *J Phys Chem A*, 2004, 108(37): 7584-7590.
- [9] Matsika S. Three-state conical intersections in nucleic acid bases[J]. *J Phys Chem A*, 2005, 109(33): 7538-7545.
- [10] Marian C M, Schneider F, Kleinschmidt M, et al. Electronic excitation and singlet-triplet coupling in uracil tautomers and uracil-water complexes[J]. *J Eur Phys J D*, 2002, 20(3): 357-367.
- [11] Marian C M. A new pathway for the rapid decay of electronically excited adenine[J]. *J Chem Phys*, 2005, 122(10): 104314.
- [12] Lim E C. Proximity effect in molecular photophysics: dynamical consequences of pseudo-Jahn-Teller interaction[J]. *J Phys Chem*, 1986, 90(26): 6770-6777.
- [13] Sobolewski A L, Domcke W, Dedonder-Lardeux C, et al. Excited-state hydrogen detachment and hydrogen transfer driven by repulsive $^1\pi\sigma^*$ states: a new paradigm for nonradiative decay in aromatic biomolecules [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2002(4): 1093-1100.
- [14] Sui Xiaoxian, Li Lei, Zhao Yanying, et al. Resonance raman study of the excited state structural dynamics of 3-amino-2-cyclohexen-1-one in water and acetonitrile solvents [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2012, 85(1): 165-172.
- [15] Becke A D. Density functional calculations of molecular bond energies[J]. *J Chem Phys*, 1986, 84(8): 4524-4529.
- [16] Lee C, Yang W, Parr R G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density[J]. *Phys Rev B*, 1988, 37(2): 785-789.
- [17] Foresman J B, Frisch M J. GAUSSIAN 03[M]. Pittsburgh PA: Gaussian Inc, 2003.

Density Functional Theory Investigation on UV Absorption Spectra of 2-Cyclohexen-1-one and Solvent Effects

LI Lei, LIU Peng, ZHEGN Yin-ping, ZHEGN Xu-ming

(Department of Chemistry, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: This thesis investigates the electron excitation of 2-cyclohexen-1-one (CHO) and the solvent effects by using density functional theory calculations as well as employing the polarizable continuum model (PCM) and self-consistent isodensity polarizable continuum model (SCIPCM) on the base of the shift of UV absorption spectra of CHO in different solvents. The results show that the SCIPCM solvent model is reasonable for the estimation of electronic transition energies of CHO in aprotic and protic solvents. The authors calculate the UV absorption spectrum of CHO in water and acetonitrile solvents and CHO-(H₂O)_n clusters ($n=1, 2$) in water solvent as well as elucidate and assign the electronic transitions associated with the UV absorptions. Then, the authors discern two electronic transition bands with characteristic CHO-(H₂O)₂ R2 cluster. In addition, the authors estimate the stabilized energies for CHO-(H₂O)_n clusters ($n=1, 2$) and find that CHO-(H₂O)₂ R2 cluster is the most stable one. The calculated spectrum of CHO-(H₂O)₂ R2 cluster basically agrees with that of experimental measurement which indicates that hydrogen bonds interaction is the main reason for the red shift of UV absorption spectrum of CHO in water solvent.

Key words: 2-cyclohexen-1-one; UV spectrum; electronic transition; solvent effect; density functional theory calculation

(责任编辑: 许惠儿)