

Aleksandra POŁUBOK^{1,2}, Halina KACZMAREK²

e-mail: aleksandra.polubok@inhort.pl

¹Zakład Przechowalnictwa i Przetwórstwa Owoców, Instytut Ogrodnictwa, Skierniewice²Katedra Chemii i Fotochemii Polimerów, Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Toruń

Symulacja widm absorpcyjnych azobenzenu i jego pochodnych

Wstęp

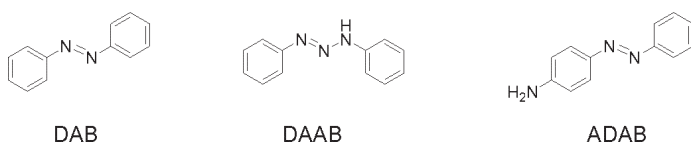
Badanie polimerów zawierających azobenzen od dawna cieszy się dużą popularnością wśród specjalistów od spektroskopii i fotochemii [Sudesh i Neckers, 1989]. W pracach teoretycznych i doświadczalnych często porusza się temat zjawiska fotochromizmu, czyli odwracalnej przemiany struktury związku chemicznego. Przemiana ta jest związana ze zmianą stanu energetycznego cząsteczki na skutek jej wzbudzenia poprzez absorpcję fal elektromagnetycznych, w wyniku czego następują zmiany we właściwościach spektralnych, jak i fizykochemicznych [Pączkowski, 2003].

Z danych literaturowych dotyczących polimerów fotochromowych wynika, że poszukiwane właściwości wykazują polimery zawierające chromofory azobenzenowe [Ortyl i in., 2005]. Azobenzen, dzięki wiązaniu -N=N- może występować w postaci dwóch różnych izomerów: cis i trans, a przejście jednej formy w drugą jest możliwe pod wpływem promieniowania świetlnego.

Celem pracy było określenie kształtu widm absorpcyjnych w zakresie UV-Vis oraz IR dla cząsteczki azobenzenu (DAB) i jego pochodnych: diazoaminobenzenu (DAAB) i p-aminoazobenzenu (ADAB) za pomocą symulacji komputerowej. Rejestracja widm IR za pomocą klasycznych metod była nie możliwa ze względu na dużą łamliwość pastylek z KBr. Badane związki nie tworzyły również filmów, co wykluczało możliwość rejestracji ich widm w tej postaci.

Material i metody

Do badań użyto diazobenzenu (DAB) i dwu jego pochodnych diazoaminobenzenu (DAAB) oraz p-aminoazobenzenu (ADAB), których wzory przedstawiono na rys 1.



Rys. 1. Wzory strukturalne badanych związków

Symulacje widm UV-Vis oraz IR przeprowadzono za pomocą programu *MOLDEN* oraz superkomputera *NOVA* mieszczącego się we *Wrocławskim Centrum Sieciowo-Superkomputerowym*.

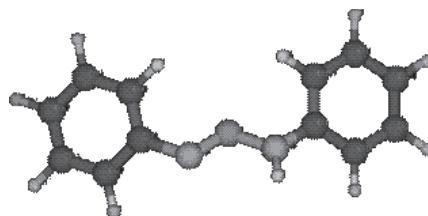
Wizualizację danych przeprowadzono za pomocą programu *MOLDEN*, który służy również do obrazowania struktury związku. Budowa cząsteczki azobenzenu i jego pochodnych została uzyskana przy użyciu programu *GaussView 4.1.2* [molnet.eu, 2013]. Program wygenerował wartości wszystkich współrzędnych kartezjańskich badanych molekuł, co pozwoliło na jednoznaczne określenie budowy cząsteczki. Współrzędne zostały przedstawione w postaci macierzy *Z*, która zawierała informacje o sposobie połączenia atomów w cząsteczce, długości wiązań, kątach walencyjnych i kątach dwuściennych.

Jednocześnie przeprowadzono badania spektroskopowe UV-Vis roztworów azobenzenu i jego pochodnych w metanolu stosując specjalne kuwety kwarcowe z zamknięciem. Widma absorpcyjne wykonano na spektrofotometrze *UV-1601 PC* firmy *Shimadzu* w zakresie 200÷500 nm.

Wyniki symulacji widm UV-Vis

Symulacje widm UV-Vis azobenzenu i jego pochodnych rozpoczęto od przygotowania struktur DAB, DAAB oraz ADAB przy zastosowa-

niu programu *GaussView 4.1.2*. Przykład struktury przestrzennej otrzymanej tą metodą przedstawiono na rys. 2.



Rys. 2. Graficzny obraz cząsteczki DAB wygenerowany za pomocą programu GaussView 4.1.2.

Wartości macierzy *Z* posłużyły do wygenerowania danych do obliczeń (*input*), które następnie użyto do wykonania zadania. Wybrano też bazę funkcyjną (6-311++G(d,p)) oraz metodę (B3LYP). Wybór właściwej bazy funkcyjnej jest bardzo ważny i pozwala uzyskać miarodajne wartości poszukiwanych własności.

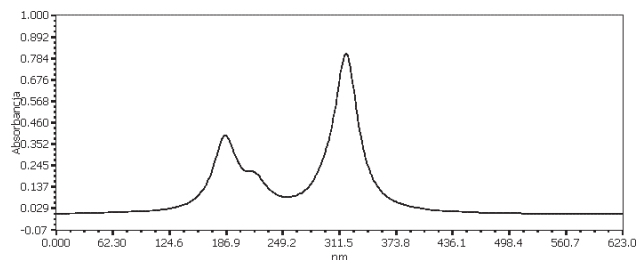
W doświadczeniu została wykonana optymalizacja geometrii cząsteczki azobenzenu i jego pochodnych oraz analiza wibracyjna metodą B3LYP w bazie funkcyjnej 6-311++G(d,p). Metoda B3LYP przy wspomnianej bazie funkcyjnej doskonale nadaje się do opisu podstawowych reakcji chemicznych, optymalizowania związków organicznych, a także do teoretycznego wyznaczania widm absorpcji.

Po optymalizacji geometrii cząsteczek DAB, DAAB i ADAB, wykonano eksperymentalne widma UV-Vis tych związków w roztworze. W tym celu wykorzystano już wcześniej wygenerowaną macierz *Z*. Proces obliczeniowy dostarczył takich danych jak:

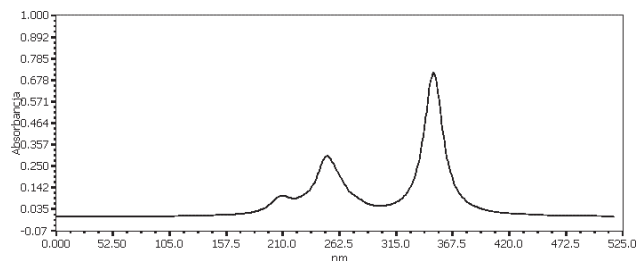
- energia poszczególnych stanów wzbudzonych,
- energia pobudzenia,
- siła oscylatorów,

które pozwoliły wnioskować o położeniu i intensywności pasm w widmie UV-Vis.

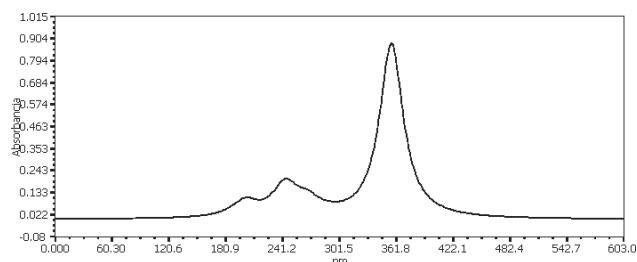
Widma otrzymane za pomocą symulacji komputerowej UV-Vis przedstawiono na rys. 3–5. Charakteryzują się one występowaniem dwóch głównych pasm absorpcyjnych w zakresie 180÷360 nm. Pasma przy krótszych długościach fal jest złożone z nakładających się składowych.



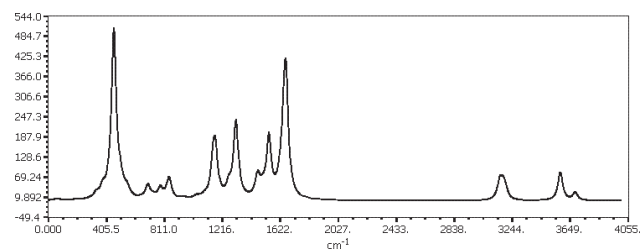
Rys. 3. Wygenerowane widmo UV-Vis dla DAB



Rys. 4. Wygenerowane widmo UV-Vis dla DAAB



Rys. 5. Wygenerowane widmo UV-Vis dla ADAB



Rys. 8. Widmo IR wygenerowane dla ADAB

Długości fal głównych maksimów absorpcji przedstawiono w tab. 1, gdzie równocześnie umieszczono wartości dla widm otrzymanych eksperymentalnie.

Tab. 1. Długość fali w maksimum absorpcji dla badanych próbek

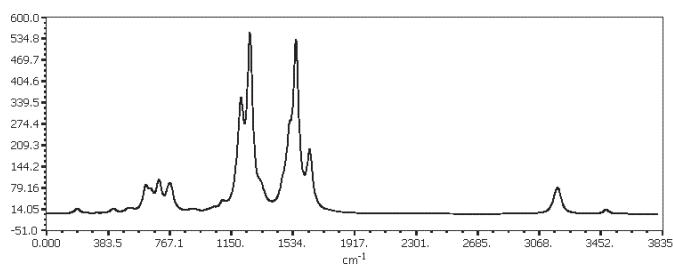
Rodzaj próbki	Widmo doświadczalne		Widmo wygenerowane	
	λ_1 [nm]	λ_2 [nm]	λ_1 [nm]	λ_2 [nm]
DAB	320	430	318	186
DAAB	355	285	350	252
ADAB	384	205	358	242

Jak widać z porównania, wartości teoretyczne i doświadczalne dobrze pokrywają się w przypadku DAAB i ADAB. Nieco gorszą korelację zaobserwowano w widmach próbki DAB. Przyczyną tej rozbieżności mogą być nieuwzględnione w obliczeniach teoretycznych oddziaływania międzycząsteczkowe (np. z rozpuszczalnikiem).

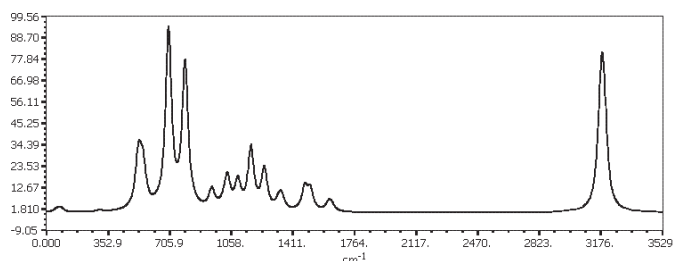
Wyniki symulacji widm IR

Na podstawie częstości drgań harmonicznym wygenerowano widma IR badanych związków w programie *GaussView 4.1.2*. Wszystkie częstości drgań harmonicznym były dodatnie, a najniższa z nich wynosiła $10,353 \text{ cm}^{-1}$. Świadczy to o tym, iż zoptymalizowana struktura azobenzenu osiągnęła minimalną energię na wykresie trójwymiarowej powierzchni energii potencjalnej (PES).

Otrzymane teoretycznie widma IR przedstawiono na rys. 6–8.



Rys. 6. Widmo IR wygenerowane dla DAB



Rys. 7. Widmo IR wygenerowane dla DAAB

Symulacja widm IR badanych próbek pozwoliła na określenie wartości liczb falowych poszczególnych pasm. Znajomość widm IR badanych związków jest użyteczna w przypadku trudności w wykonaniu tych widm metodami tradycyjnymi (kruszenie się pastylki KBr oraz brak przezroczystości próbki). Otrzymane wartości liczb falowych są porównywalne z danymi literaturowymi [*Eazhilarasi i in., 2008*].

Podsumowanie i wnioski

Zastosowanie symulacji komputerowej pozwala w prosty sposób określić kształt widm badanych próbek oraz wyznaczyć położenie pasm absorpcyjnych. Jest to użyteczne narzędzie, szczególnie wtedy gdy rejestracja widma klasycznymi metodami nie jest możliwa.

Wygenerowane pasma absorpcji w widmach UV-Vis dla cząsteczki azobenzenu i jego pochodnych względnie dobrze korelują z eksperymentalnymi, a otrzymane wyniki mogą być wykorzystane w dalszych badaniach.

Symulacja widm IR badanych próbek pozwoliła na określenie wartości liczb falowych poszczególnych pasm. Otrzymane wartości liczb falowych są zgodne z danymi literaturowymi.

Niniejsza praca stanowi ilustrację możliwości wykorzystania obliczeń teoretycznych i symulacji komputerowych w badaniach struktury i właściwości spektroskopowych związków chemicznych o dużym znaczeniu praktycznym. Azobenzen i jego pochodne, jako substancje fotochromowe i fotoczułe, już znajdują zastosowania w optyce, elektronice, czy telekomunikacji i stanowią bazę materiałów poszukiwanych w nowoczesnych technologiach. Wprowadzenie tych związków organicznych do matrycy polimerowych stwarza nowe możliwości otrzymywania materiałów o zaplanowanych właściwościach fizykochemicznych. Badania eksperymentalne, niezbędne przed wprowadzeniem nowych materiałów do użytkowania, są kosztowne i wymagają zaawansowanej aparatury. Dlatego teoretyczne określanie struktury i właściwości proponowanych związków na przykładzie wybranych modeli pozwala wyselekcjonować układy o pożądanym cechach i ograniczyć liczbę kosztownych i pracochłonnych badań doświadczalnych.

LITERATURA

- Eazhilarasi G., Nagalakshmi R., Krishnakumar V., 2008. Studies on crystal growth, vibrational and optical properties of organic nonlinear optical crystal: p-Aminoazobenzene. *Spectrochim. Acta, Part A*, **71**, 502–507. DOI: 10.1016/j.saa.2007.12.049
- Ortyl E., Kucharski S., Gotszalk T., 2005. Refractive index modulation in the polyurethane films containing diazo sulfonamide chromophores *Thin Solid Films*, **479**, 288–296. DOI: 10.1016/j.tsf.2004.12.011
- Pączkowski J., 2003. *Fotochemia polimerów. Teoria i zastosowanie*. Wyd. UMK, Toruń
- molnet.eu, 2013. *GaussView w praktyce*. (05.2013): http://www.molnet.eu/index.php?option=com_content&view=category&id=36&Itemid=58
- Sudesh K., G., Neckers D.C., 1989. Photochemistry of azobenzene-containing polymers. *Chem. Rev.*, **89**, nr 8, 1915–1925. DOI: 10.1021/cr00098a012