

文章编号: 1000-5471(2008)02-0049-05

# 计算方法的选择对 8-巯基喹啉的 紫外光谱的影响的理论研究<sup>①</sup>

南光明<sup>1</sup>, 陈 新<sup>2</sup>

1. 伊犁师范学院 化学系, 新疆 伊犁 835000; 2. 皖西学院 化生系, 安徽六安 237000

**摘要:** 分别采用 HF/6-31G, B3LYP/6-31G, B3LYP/6-31+G(d), MP2/6-31+G(d) 4 种方法对 8-巯基喹啉进行了全优化和频率计算, 然后在 4 种结构的基础上, 采用含时密度泛函(TD-DFT)的方法计算了 8-巯基喹啉的紫外光谱. 对 4 种结构下的计算结果进行了比较. 计算结果表明: 4 种方法优化得到的结构差别不大, 紫外光谱的最大值和其它主要吸收峰位置大致接近, 但是分子体系的能量差别较大.

**关键词:** 8-巯基喹啉; 紫外光谱; 含时密度泛函

**中图分类号:** O641

**文献标识码:** A

机电致发光器件是分子学领域近年发展起来的一个新的研究热点, 具有广阔的应用前景, 其实验和理论研究引起了人们的广泛关注. 电致发光材料(ELM)主要分为有机小分子和共轭聚合物两种类型, 目前研究的小分子以 8-羟基喹啉和 8-巯基喹啉为主. 近年来发现 8-巯基喹啉配体与 Be, Zn, Li, Ga 的配合物, 也具有较好的光电性能<sup>[1-5]</sup>. 在 8-巯基喹啉配体上引入取代基和改变金属离子都可以达到调制发射波长的目的. 本研究拟就 8-巯基喹啉的紫外光谱性质进行理论研究, 选用了 4 种不同的方法对 8-巯基喹啉的结构进行了全优化. 含时密度泛函(TD-DFT)<sup>[6-13]</sup>已经被广泛用于吸收光谱和发射光谱的计算, 并且都得到了与实验数据非常接近的计算结果, 因此本文采用含时密度泛函计算目标化合物的光谱.

## 1 计算方法

分别采用 HF/6-31G, B3LYP/6-31G, B3LYP/6-31+G(d), MP2/6-31+G(d) 4 种方法在气相条件下用 C<sub>1</sub> 对称性对 8-巯基喹啉进行了全优化得到了 4 种优化结构, 然后用相同的方法进行频率计算, 以确认得到的结构是稳定结构. 在以上 4 种结构的基础上, 采用含时密度泛函(TD-DFT)的方法计算了 8-巯基喹啉的紫外光谱. 对 4 种结构下的计算结果进行了比较, 以考查基组的选择对计算结果的影响. 所有计算都是采用 G03 软件包进行的.

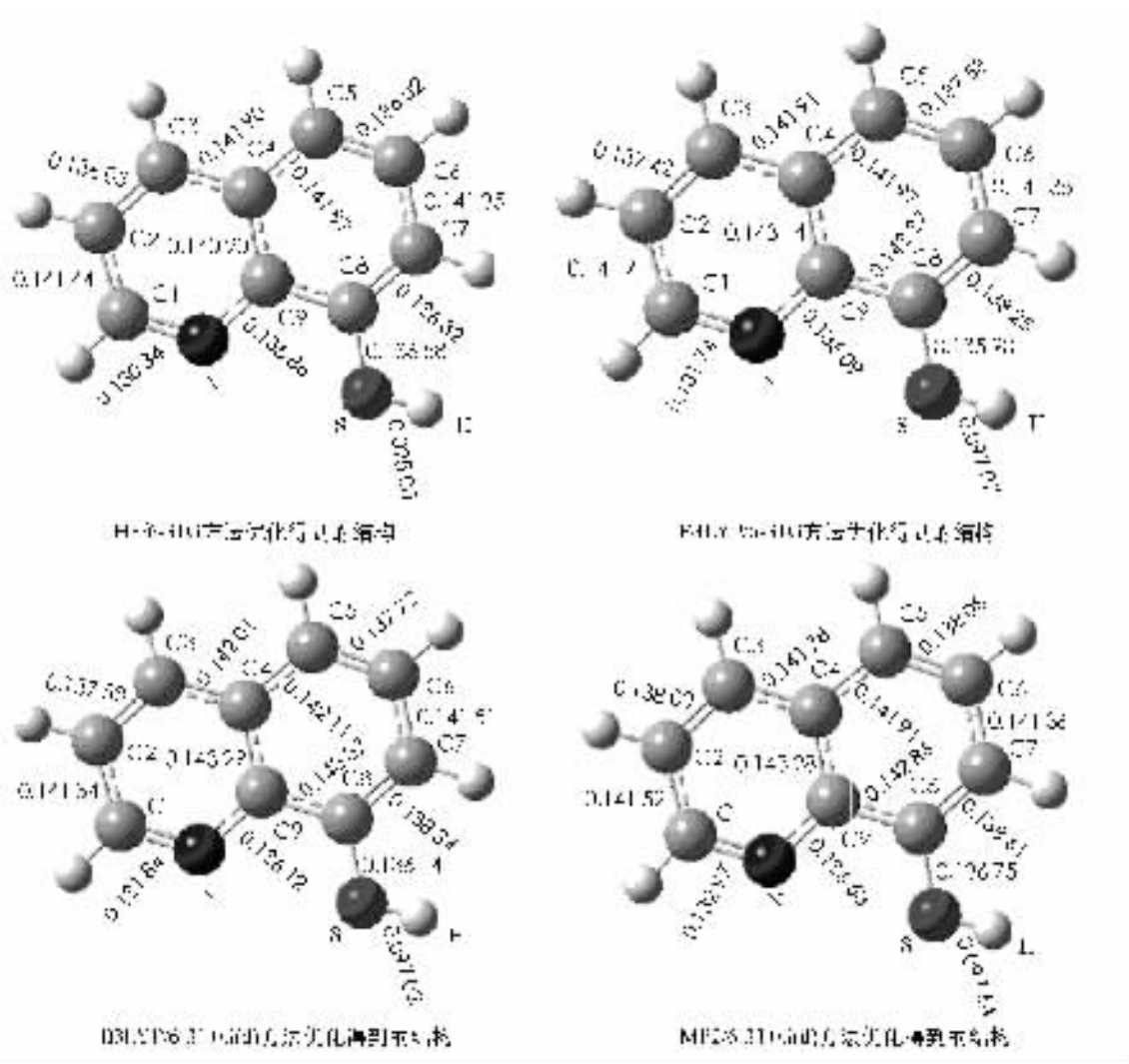
## 2 结 构

用 4 种方法计算得到的键长、键角和二面角参数分别列于图 1 和表 1. 各种方法得到的键长比较接近, 但 HF/6-31G 法的键长除了 C3—C4 略长于 MP2/6-31+G(d)(分别为 0.141 90 和 0.141 78 nm)以外,

① 收稿日期: 2007-06-15

作者简介: 南光明(1964-), 男, 山东青州人, 副教授, 主要从事有机化学的研究.

其余所有的键长都比其它 3 种方法的要短. B3LYP/6-31+G(d)和 B3LYP/6-31G 相比,增加了极化和弥散函数,得到的键长除了 C8—C9 键长相等(均为 0.143 37 nm)、S—H 键键长略短(分别为 0.097 02 和 0.097 07 nm)外,其余所有的键长都比后者长,两者相差大约 0.000 1~0.000 16 nm. HF/6-31G 和 MP2/6-31+G(d)得到的键长相差相对较大,大约为 0.001~0.003 nm.



图中所示数据为键长,单位: nm

图 1 用 4 种方法优化得到的 8-巯基咪唑的结构

如表 1 所示,在得到的键角数据中, HF/6-31G 和 mp2/6-31+g\* 的  $\angle C8-S-H$  差别最大,大约为  $6^\circ$ . 其它的键角非常接近,相差  $0.01\sim 1.5^\circ$  左右,在允许误差范围之内. 4 种方法下, 8-巯基咪唑分子的 2 个环都完全在同一个平面上,但是 HF/6-31G 和 B3LYP/6-31G 下羟基上的 O 和 H 原子略微偏离两个芳环所在的平面,而 B3LYP/6-31+G(d) 和 MP2/6-31+G(d) 下所有分子中的原子都严格在同一平面上. 由此我们可以看出,在计算分子结构时,对于刚性结构的部分,用低水平方法和高水平方法,结果相差不大,但是对分子中柔性较大的部分(如 8-巯基咪唑分子中的巯基),采用低水平方法和高水平方法则差别较大.

由于紫外光谱涉及前线轨道跃迁,考查了 4 种方法得到的分子总能量和最高占据轨道(HOMO)以及最低未占轨道(LUMO)的能量(表 2). 它们分别为: HF/6-31G, -12 898.578 7; B3LYP/6-31G, -12 983.816 3; B3LYP/6-31+G(d), -12 984.357 8; MP2/6-31+G(d), -12 898.578 7(单位都为 eV). 一般认为, Hatree Fork 方法由于没有考虑电子相关能,因此会过高估计体系的能量,而 MP2 方法利用微

扰理论考虑了电子相关, 计算的能量相对较为准确. 4 种方法中, HOMO 和 LUMO 能量差从大到小为: HF/6-31G, B3LYP/6-31G, B3LYP/6-31+G(d), MP2/6-31+G(d), 因此, 计算得到的紫外最大吸收波长从大到小也是 HF/6-31G, B3LYP/6-31G, B3LYP/6-31+G(d), MP2/6-31+G(d).

表 1 选择的部分 4 种计算方法得到的参数

方 法	HF/6-31G	B3LYP/6-31G	B3LYP/6-31+G(d)	MP2/6-31+G(d)
C2—C3—C4	119.76	119.70	119.71	119.59
C3—C4—C9	117.30	116.80	116.84	116.97
C4—C9—N	121.77	123.03	122.90	123.33
C6—C5—C4	119.74	119.70	119.71	119.53
C5—C4—C9	120.09	120.29	120.29	120.36
C4—C9—C8	118.63	118.33	118.29	118.40
C9—C8—S	117.09	116.94	116.95	116.65
C7—C8—S	122.69	123.10	122.99	123.22
C8—S—H	114.14	108.32	109.27	108.48
Selected dihedral angles(o)				
C3—C4—C9—C8	180.00	180.00	180.00	180.00
C5—C4—C9—N	180.00	180.00	180.00	180.00
C9—C8—S—H	179.99	179.997	180.00	180.00
C7—C8—S—H	0.01	0.003	0.00	0.00

表 2 4 种方法计算得到的分子总能量和前线轨道能量

	HF/6-31G	B3LYP/6-31G	B3LYP/6-31+G(d)	MP2/6-31+G(d)
总能量/eV	-12 898.578 7	-12 893.816 3	-12 984.357 8	-12 944.585 3
HOMO 能量/eV	-0.224 07	-0.222 47	-0.222 46	-0.222 42
LUMO 能量/eV	-0.055 72	-0.059 04	-0.059 28	-0.060 94
HOMO 和 LUMO 能量差/eV	0.168 35	0.163 43	0.163 18	0.161 48

### 3 紫外光谱

紫外光谱涉及前线轨道跃迁, 图 2 列出 B3LYP/6-31+G(d)方法下的从 HOMO-2→LUMO+2 的前线轨道, 其它方法下的前线轨道类似, 限于篇幅, 没有枚举. 表 3 给出 4 种方法下计算得到的紫外光谱较强吸收峰及其对应的振荡强度(f)和跃迁性质. 从中可以看出: HF/6-31G, B3LYP/6-31G, B3LYP/6-31+G(d), MP2/6-31+G(d)得到的最大吸收波长分别为 305.51, 314.71, 315.11, 318.54 nm, 它们几乎全部是 HOMO→LUMO 跃迁. 计算结果得到的最大吸收波长与实验值(325 nm)非常接近. 由于实验是在溶液条件下进行的, 所以有一定误差是允许的. 4 种情况下的最强吸收峰分别为 223.13, 226.68, 226.98, 227.56 nm, 而且都主要是 HOMO-2→LUMO 和 HOMO→LUMO+1 跃迁. 由图 2 可知, 8-巯基喹啉的最高占据轨道(HOMO)和最低未占轨道(LUMO)的电子云主要集中在两个环的碳原子上, 而杂原子 N 和 S 上的电子云相对很低. 对于 LUMO+2 和 HOMO-2, 电子云更加定域化, 杂原子上的电子云有不同程度的增加, LUMO+2 中 S 原子特别明显. 8-巯基喹啉的最大吸收峰和最强吸收峰主要是  $\pi \rightarrow \pi^*$  电子跃迁.

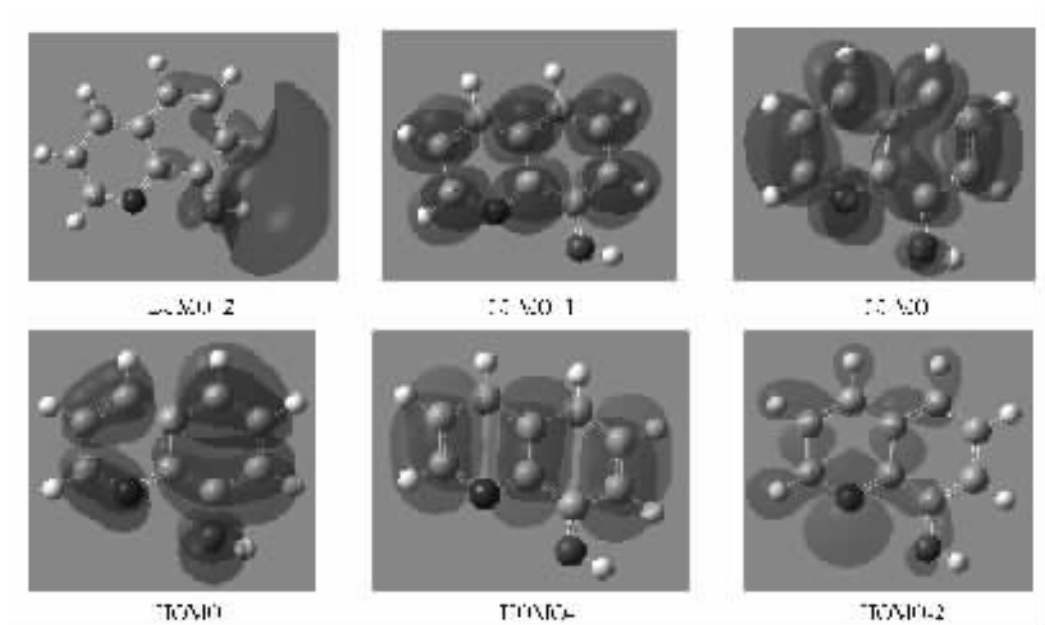


图 2 B3LYP/6-31+G(d)方法得到的 8-巯基喹啉的前线分子轨道图

表 3 4 种方法计算得到的主要吸收峰波长及其跃迁性质

	峰波长/nm	振荡强度	跃迁性质	跃迁系数
HF/6-31G	305.51	0.046 7	HOMO→LUMO	0.652 58
	223.13	0.634 7	HOMO-2→LUMO	0.446 79
			HOMO→LUMO+1	0.345 31
B3LYP/6-31G	314.71	0.048 6	HOMO→LUMO	0.650 27
	226.68	0.656 9	HOMO-2→LUMO	0.447 97
			HOMO→LUMO+1	0.348 37
B3LYP/6-31+G (d)	315.11	0.048 8	HOMO→LUMO	0.650 03
	226.98	0.657 5	HOMO-2→LUMO	0.447 11
			HOMO→LUMO+1	0.348 44
MP2/6-31+G (d)	318.54	0.049 3	HOMO→LUMO	0.649 46
	227.56	0.656 0	HOMO-1→LUMO	0.440 11
			HOMO→LUMO+1	0.354 52

## 4 结 论

采用 HF/6-31G, B3LYP/6-31G, B3LYP/6-31+G(d), MP2/6-31+G(d) 4 种方法在气相条件下用  $C_1$  对称性对 8-巯基喹啉进行了全优化得到了 4 种优化结构, 再用含时密度泛函的方法计算了目标化合物的紫外光谱. 计算结果表明: 对于分子结构和紫外光谱, 4 种方法得到的结果比较接近, 但是分子的能量差别很大. 因此, 对类似化合物在计算分子结构和紫外光谱时, 可以采用较低级的方法——HF/6-31G, 既可以得到相对准确的结果, 又可以节约大量的计算时间, 但是在计算分子的能量时, 必须采用较高级的方法——MP2/6-31+G(d), 才能得到较为准确的结果.

### 参考文献:

- [1] Schmitz Christoph. Lithium-Quinolate Complexes as Emitter and Interface Materials in Organic Light-Emitting Diodes [J]. Chem Mater, 2000, 12(10): 3012-3019.
- [2] Lee Ju Won, Kim Yong Kwan, et al. Multidimensional Frameworks Assembled from Silver(I) Coordination Polymers Containing Flexible Bis(thioquinolyl) Ligands; Role of the Intra- and Intermolecular Aromatic Stacking Interactions [J].

- Mol Cryst Liq Cryst Sci Technol Sect A, 2000, [期号、页码不详].
- [3] Hamada Y, Sano T, FujitaMetal. Electrically switchable mesoscale Penrose quasicrystal structure [J]. Chem Lett, 1993, 5: 905 – 909.
- [4] Li Y Q, Liu Y, BuWMetal. Hydroxyphenyl-pyridine Beryllium Complex (Bepp2) as a Blue Electroluminescent Material [J]. Chem. Mater. , 2000, 12(9): 2672 – 2675.
- [5] HamadaY, Sano T, FujitaMetal. Large polar pretilt for the liquid crystal homologous series alkylcyanobiphenyl [J]. Jpn. J. Appl. Phys. Part2, 1993, 32(4A): 514 – 520.
- [6] Han Y K, Lee S U. Time-dependent density-functional calculations of S0-S1 transition energies of poly (p-phenylene vinylene) [J]. J. Chem. Phys. , 2004, 121: 609 – 613.
- [7] Wang F, Ziegler T. Theoretical study of the electronic spectra of square-planar platinum (II) complexes based on the two-component relativistic time-dependent density-functional theory [J]. J. Chem. Phys. , 2005, 123: 194102 – 194107.
- [8] Li W, Wang Y B, Pavell, YuanQ. DFT /TDDFT Studies of the Geometry, Electronic Structure and Spectra of (12S)-1, 4,7,10-Tetraazadicyclo[10,3,0]-pentadecane-3, 11-dione and Its Derivatives [J]. J. Phys. Chem. , 2005, A109: 2878 – 2886.
- [9] 谭克, 腾云雷, 阚玉和, 等. B(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>q 及其衍生物电子光谱性质的密度泛函理论研究 [J]. 高等学校化学学报, 2005, 26: 1284 – 1286.
- [10] 段晓惠, 何荣幸, 李象远, 等. 二苯基乙二酮结构和电子光谱的理论研究 [J]. 高等学校化学学报, 2005, 26: 1690 – 1694.
- [11] 阚玉和, 朱玉兰, 侯丽梅. 含氯不对称配体 8-羟基喹啉铝配合物电子和光谱性质的 TDDFT 研究 [J]. 化学学报, 2005, 63: 1263 – 1268.
- [12] 张敬来, 王连宾, 吴文鹏, 等. 线性 BC<sub>2n</sub>B(n=1~2) 的结构特征和电子光谱的理论研究 [J]. 化学学报, 2005, 63: 131 – 137.
- [13] 王司雷, 李明, 申伟, 等. 聚吡啶 PPY 性质的量子化学研究 [J]. 西南大学学报(自然科学版), 2007, 29(1): 25 – 30.

## Theoretical Study on the Effect of the Choice of Calculation Methods on UV Spectra of 8-thioquinoline

NAN Guang-ming, CHEN Xin

1. Chemistry Department of Yili Normal College, Yili Xinjiang 835000, China;

2. Department of Chemistry and Life Sciences, West Anhui University, Liuan Anhui 237000, China

**Abstract:** Full optimization and frequency calculation of 8-thioquinoline were performed using four methods, namely HF/6-31G, B3LYP/6-31G, B3LYP/6-31+G(d), MP2/6-31+G(d) respectively. Ultra-violet(UV) spectra of 8-thioquinoline was calculated using Time-dependent Density Functional theory(TD-DFT) method on the basis of the four optimized structures. Comparison between calculation results under different methods was also performed. Calculation results indicated that there were slight differences between the obtained geometry structures, maximum wavelengths and other major absorption wavelengths, but there were dramatical differences for the energies of the model compounds.

**Key words:** 8-thioquinoline; Ultra-violet spectrum; Time-dependent Density Functional theory