

# 有机光功能材料分子设计研究

## I. 俘精酸酐类光致变色材料量子化学研究

周伟良\* 罗小民

(华东师范大学化学系 上海 200062)

蒋华良 顾健德 陈建忠 陈凯先 嵇汝运

(中国科学院上海药物研究所 上海 200031)

**摘要** 用 AM1 对呋喃基取代的六种俘精酸酐类分子开环体、闭环体基态与激发态的结构进行了优化, 所得俘精酸酐 1 的开环体基态平衡几何结构与已有的实验结果一致. 计算结果能较好地解释俘精酸酐的热稳定性和光致变色性能, 对取代基对俘精酸酐结构的影响取得了一些新的认识. 根据俘精酸酐 1 开环体上各碳原子的净电荷密度, 讨论了它的  $^{13}\text{C}$  NMR 波谱.

**关键词** 光致变色材料, 俘精酸酐, AM1

近年来由于对光信息存储材料的需求, 人们对光致变色材料进行了越来越多的研究. 这些光致变色材料崭露头角的是俘精酸酐、螺吡喃和二芳杂环基乙烯等几类化合物<sup>[1,2]</sup>. 俘精酸酐类化合物具有良好的耐疲劳性和热稳定性, 在介质中有光致变色性能, 很有希望制成具有实用价值的光信息存储材料. 有待进一步解决的问题是如何对俘精酸酐进行分子设计, 使其呈色体在二极管激光器的波长范围(688 ~ 838nm)内有一定的吸收, 同时提高其光致变色反应的量子产率. Yoshioka<sup>[3~5]</sup>用 MNDO, STO-3G 和 4-31G *ab initio* 对呋喃取代的俘精酸酐进行了研究.

本文对表 1 中的几种俘精酸酐类分子进行了量子化学计算. 以下将分别用 EG, EE, CG 和 CE 表示开环体基态、开环体激发态、闭环体基态和闭环体激发态. 例如, 3EE 就表示第三个化合物 3 的开环体激发态.

## 1 研究方法

利用 Sybyl 软件输入分子结构, 并用分子力学进行优化, 然后用 MOPAC 中的 AM1 方法, 优化了以上几种俘精酸酐分子开环体、闭环体基态及激发态(单重态)的平衡结构. 并与已有的 X 射线衍射和  $^{13}\text{C}$  NMR 波谱实验结果进行了对照.

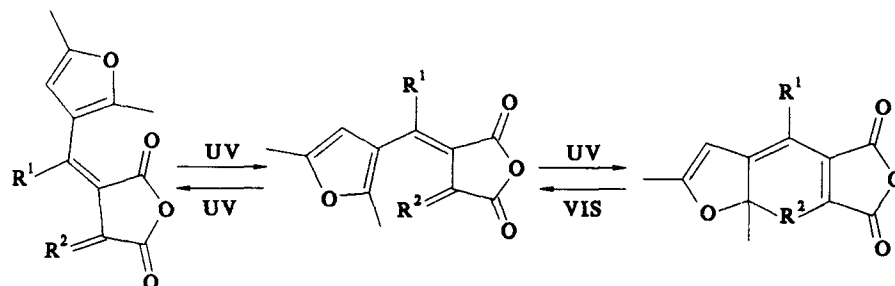
所有计算在 SGI 工作站上进行.

## 2 计算结果及讨论

\* 男, 58, 副教授

收稿日期: 1998-01-15, 修回日期: 1998-03-31, 中国科学院计算机化学开放实验室资助课题

## 2.1 分子结构与稳定性



(Z: 开环体顺式)

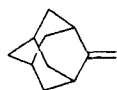
(E: 开环体反式)

(C: 闭环体)

表 1 进行计算的俘精酸酐类分子及其光化学量子产率

化合物	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	闭环量子产率 $\Phi_{\text{EC}}^0$	反顺异构量子产率 $\Phi_{\text{EZ}}^0$	开环量子产率 $\Phi_{\text{CE}}^0$
1	Me		0.18	0.13	0.048
2	<i>i</i> -Pr		0.58	0.00	0.043
3	Me		0.20	0.30	0.057
4	<i>i</i> -Pr		0.56	0.01	0.049
5	Me		0.12	0.10	0.21
6	<i>i</i> -Pr		0.51	0.02	0.26

a) 取自参考文献[6] R<sup>1</sup>: Me 为甲基; *i*-Pr 为异丙基. R<sup>2</sup>: 为异丙烯基; 为降冰片基;



为金刚烷烯基.

下面着重就分子中反应点处相关原子间距和键级的计算结果来加以讨论.

表 2 列出俘精酸酐 1 分子开环体的结构数据显示本文 AM1 的计算结果与 X 射线衍射实验值及文献[5]STO-3G *ab initio* 的计算结果比较一致. 本文 AM1 对闭环体 1C 的计算结果, 与文献[5]STO-3G *ab initio* 的计算结果也是一致的. 这说明 AM1 对俘精酸酐结构的计算结果是合理的.

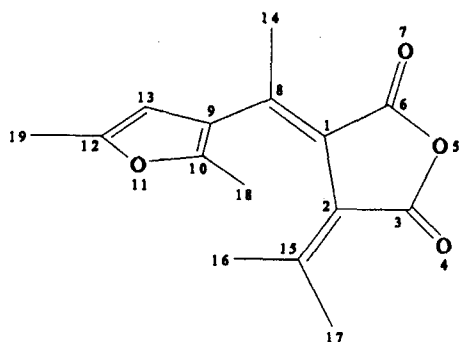


图1 俘精酸酐类分子的原子编号

表2 1E和1C结构数据的计算值同1E-X射线衍射结果的对照

	1E				1C		
	X-ray <sup>a)</sup>	STO-3G <sup>a)</sup>	AM1 计算结果		STO-3G <sup>a)</sup>	AM1 计算结果	
			基态	激发态		基态	激发态
原子间距(nm)							
C(1)—C(2)	0.1470	0.1490	0.1466	0.1416	0.1325	0.1371	0.1406
C(1)—C(6)	0.1476	0.1521	0.1492	0.1496	0.1520	0.1491	0.1460
C(2)—C(3)	0.1487	0.1520	0.1489	0.1454	0.1513	0.1487	0.1478
C(1)—C(8)	0.1361	0.1332	0.1352	0.1384	0.1485	0.1448	0.1435
C(2)—C(15)	0.1342	0.1329	0.1351	0.1424	0.1536	0.1492	0.1450
C(8)—C(9)	0.1470	0.1499	0.1444	0.1410	0.1328	0.1356	0.1375
C(9)—C(13)	0.1445	0.1451	0.1453	0.1444	0.1471	0.1452	0.1456
C(9)—C(10)	0.1355	0.1349	0.1390	0.1449	0.1544	0.1535	0.1502
C(12)—C(13)	0.1326	0.1341	0.1379	0.1384	0.1328	0.1368	0.1370
C(10)—C(15)	0.3443	0.3728	0.3624	0.2165	0.1571	0.1549	0.1628
键角(度)							
C(2)—C(1)—C(8)	132.1	132.3	133.71	125.21	123.5	122.74	120.84
C(1)—C(2)—C(15)	131.2	131.7	132.46	126.28	124.0	124.74	125.13
C(1)—C(8)—C(9)	124.1	123.3	125.93	116.19	114.8	115.05	114.96
C(8)—C(9)—C(10)	128.1	125.0	128.69	125.18	122.3	122.18	123.15
C(13)—C(9)—C(10)	105.6	105.9	106.57	106.43	103.7	105.51	106.25
C(9)—C(13)—C(12)	107.7	106.7	106.90	107.14	108.1	108.09	107.62
两面角(度)							
C(6)—C(1)—C(2)—C(3)	-16.5	-19.0	-12.3	-5.4	1.5	0.4	-3.7
C(8)—C(1)—C(2)—C(15)	-39.6	-41.8	-26.7	-11.1	2.3	3.0	-7.3
C(2)—C(1)—C(8)—C(9)	-8.5	-6.3	-7.4	-8.5	-13.9	-12.2	-9.7
C(1)—C(8)—C(9)—C(10)	-41.9	-62.9	-56.7	-29.0	-9.8	-10.6	-12.6
C(10)—C(9)—C(13)—C(12)	2.0	1.2	0.6	2.6	10.4	9.7	4.8

a)取自参考文献[5].

另外,表2中对1E,1C的基态和激发态的AM1计算结果进行了比较,就几何结构而言,表现出一个很有趣的趋势,无论是键长、键角还是两面角,1E激发态和1C激发态的结构数据更为接近,因而可以预见,俘精酸酐在激发态时要比基态时容易发生转化,这从一个侧面说明了俘精酸酐的热稳定性和光致变色性能.

如表3所示,通过比较不同取代基的俘精酸酐分子基态及激发态的结构,可发现一些新的

结果.例如,当增大 $R^1$ 的体积,以往文献认为将使反应点处 $C(10)-C(15)$ 之间的距离缩短<sup>[5]</sup>. Yoshioka 用 STO-3G *ab initio* 计算了 1E, 2E 的基态平衡结构,得到  $C(10)-C(15)$  之间的距离分别为 0.3728nm 和 0.3589nm,  $C(10)-C(15)$  之间电子布居分别为 0.00025 和 0.00050, 就认为正是由于这种差异使得 2E 的闭环量子产率  $\Phi_{EC}$  (0.58) 比 1E 的 (0.18) 大. 但本文 AM1 对一系列不同取代基取代的俘精酸酐分子基态的平衡结构计算却表明: 在  $R^2$  相同的情况下, 增大  $R^1$  的体积反而使  $C(10)-C(15)$  之间距离增大, Wiberg 键级减小. 同时, 本文 AM1 对俘精酸酐类分子激发态的平衡结构计算结果证实激发态时在  $R^2$  相同的情况下,  $R^1$  的体积对  $C(10)-C(15)$  之间间距、键级影响很小. 因此, 仅用  $C(10)-C(15)$  之间间距、键级还难以解释增大  $R^1$  的体积使闭环量子产率  $\Phi_{EC}$  增大的实验结果.

表 3 AM1 对基态及激发态分子结构的计算结果对照

化合物 分子	键 级		原子间距		偶极矩	
	$P[C(10)-C(15)]$		$d[C(10)-C(15)](nm)$		$\mu(Debye)$	
	基态	激发态	基态	激发态	基态	激发态
1E	0.0033	0.4007	0.3624	0.2165	7.185	11.829
2E	0.0016	0.4068	0.3729	0.2163	7.021	11.836
3E	0.0022	0.4244	0.3665	0.2169	7.252	11.657
4E	0.0015	0.4248	0.3665	0.2165	7.127	11.726
5E	0.0027	0.3980	0.3639	0.2194	7.337	11.010
6E	0.0015	0.4019	0.3729	0.2197	7.114	11.988
1C	0.9316	0.8351	0.1549	0.1628	6.605	6.623
2C	0.9318	0.8339	0.1548	0.1628	6.634	6.689
3C	0.9356	0.8245	0.1546	0.1636	6.653	6.541
4C	0.9358	0.8327	0.1545	0.1624	6.626	6.617
5C	0.9290	0.3986	0.1563	0.2193	6.637	11.071
6C	0.9292	0.4045	0.1562	0.2189	6.608	11.056

由表3可见,当 $R^2$ 由异丙烯基、降冰片基到金刚烷烯基时,闭环体的激发态键级  $P[C(10)-C(15)]$  减小,特别是由降冰片基到金刚烷烯基时,键级由 0.8 减小到 0.4, 这和实验得到的开环量子产率  $\Phi_{CE}$  (见表 1) 先稍微增大, 后由 0.05 迅速增大到 0.2 的变化趋势是一致的.

由表 3 还可以看出,开环体分子的激发态与基态结构相比, $C(10)-C(15)$  之间的距离减小,键级增大了. 有趣的是,对于闭环体分子来说,和开环体的激发态正好相反,同样是与基态结构相比, $C(10)-C(15)$  之间的距离是增大,而键级是减小了. 这些结果与俘精酸酐的热稳定性和光致变色性是吻合的.

表 3 的数据表明受光激发后,开环体和闭环体的偶极矩都会发生变化,开环体的偶极矩不论  $R^1$  和  $R^2$  如何不同,一概都由 7Debye 增加到 12Debye 左右,可见其受  $R^1$  和  $R^2$  体积的影响不大;而闭环体的偶极矩变化受取代基的影响比较大. $R^2$  为异丙烯基和降冰片基时,偶极矩几乎没有变化,而当  $R^2$  为金刚烷烯基时,偶极矩则由 7Debye 增大到 11Debye.

表 4 列出了开环体基态和激发态  $C(1)-C(8)$ ,  $C(8)-C(9)$  及  $C(2)-C(15)$  间键长、键级及一些两面角,由表 4 可见,为什么光的激发能使俘精酸酐分子开环体  $C(10)-C(15)$  之间的距离减小? 这可由  $R^2$  与呋喃基之间的张力来分析,为了减小  $R^2$  与呋喃基之间的张力,可以旋转相应原子之间的键,但  $C(1)-C(2)$  和  $C(9)-C(10)$  在环上,因而,实际上只能通过旋转  $C(2)-C(15)$ ,  $C(1)-C(8)$  和  $C(8)-C(9)$  来减小张力. 在基态时,  $C(2)-C(15)$ ,  $C(1)-C(8)$  的键长较短,键级较大,含有较多的  $\pi$  键成分,旋转将破坏  $\pi$  键,使分子能量升高,所以不易旋

转,而C(8)—C(9)的键长较长,键级较小,所含的 $\pi$ 键成分少,因此,主要通过旋转C(8)—C(9)来减小张力,C(10)不在转轴上,旋转C(8)—C(9)减小R<sup>2</sup>与呋喃上甲基之间的张力时,C(10)与C(15)的距离也增大了;在激发态时,C(8)—C(9)的键长变短,键级增大,所含 $\pi$ 键成分增加,其旋转的角度也比基态时的小,而C(2)—C(15),C(1)—C(8)的键长变长,键级减小,所含的 $\pi$ 键成分减少,变得容易旋转,其旋转的角度比基态时的大,而由表4来看,C(1)—C(8),C(8)—C(9)和C(2)—C(15)三者中C(2)—C(15)的键级最小,因此主要通过旋转C(2)—C(15)来减小张力,C(15)在转轴上,旋转时它与C(10)的距离并不增加.所以,俘精酸酐分子开环体的激发态C(10)—C(15)之间的距离比基态时小.从表4还可以看到,不论是基态还是激发态,这三者中键级越小,键长越长的,其对应的两面角就越大.

表4 开环体的键长、键级与对应的两面角

化合物	C(1)—C(8)		C(8)—C(9)		C(2)—C(15)		两面角(度)		
	键长 (nm)	键级	键长 (nm)	键级	键长 (nm)	键级	2-1-8-9	1-8-9-10	1-2-15-16
1EG	0.1352	1.74	0.1444	1.01	0.1351	1.75	-7.4	-56.7	-0.1
2EG	0.1352	1.77	0.1451	1.00	0.1350	1.75	-5.2	-70.9	-1.3
3EG	0.1351	1.75	0.1445	1.01	0.1333	1.79	-7.6	-61.4	-2.1
4EG	0.1352	1.78	0.1450	1.00	0.1333	1.79	-4.3	-68.3	-3.5
5EG	0.1352	1.75	0.1444	1.01	0.1347	1.78	-6.7	-53.8	-2.2
6EG	0.1351	1.78	0.1510	1.00	0.1346	1.78	-4.4	-64.9	-3.7
1EE	0.1384	1.44	0.1410	1.17	0.1424	1.06	-8.5	-29.0	-61.0
2EE	0.1386	1.45	0.1412	1.17	0.1422	1.06	-8.5	-29.1	-60.8
3EE	0.1384	1.45	0.1409	1.17	0.1412	1.09	-11.1	-22.2	-66.9
4EE	0.1385	1.46	0.1410	1.17	0.1412	1.09	-11.3	-22.3	-66.9
5EE	0.1385	1.42	0.1407	1.20	0.1430	1.09	-12.9	-17.7	-57.8
6EE	0.1387	1.42	0.1409	1.20	0.1430	1.07	-13.3	-19.5	-59.6

## 2.2 电子结构与<sup>13</sup>C NMR 谱

表5列出了本文AM1计算得到的开环体和闭环体基态及激发态的前线轨道能与生成热.从表5看,所研究的几种俘精酸酐分子中大部分是开环体在基态和激发态都比闭环体能量低.其中基态计算结果与Yoshioka<sup>[5]</sup>的MNDO计算结果一致,但正好与STO-3G,4-31G *ab initio* 结果相反.

表5 俘精酸酐分子的基态和激发态的能量比较

化合物	$E_{\text{HOMO}}(\text{ev})$		$E_{\text{LUMO}}(\text{ev})$		生成热 $\Delta H(\text{kJ/mol})$	
	基态	激发态	基态	激发态	基态	激发态
1E	-9.1907	-5.2535	-0.9320	-4.8522	-398.558	-149.737
2E	-9.2430	-5.2438	-0.8515	-4.8355	-426.011	-186.811
3E	-9.1970	-5.2064	-0.8485	-4.8834	-343.063	-67.039
4E	-9.2090	-5.1991	-0.7934	-4.8648	-370.302	-99.953
5E	-9.1352	-5.2022	-0.8615	-4.8476	-463.258	-193.766
6E	-9.1576	-5.1879	-0.7700	-4.8234	-490.915	103.360
1C	-8.7667	-6.0880	-1.7162	-4.4008	-377.164	-100.276
2C	-8.7725	-6.0498	-1.7064	-4.4318	-417.337	-136.870
3C	-8.7110	-6.0786	-1.7134	-4.3614	-274.731	-28.466
4C	-8.7257	-6.0370	-1.6931	-4.3602	-336.949	-66.841
5C	-8.7159	-5.2013	-1.7136	-4.8447	-395.791	-193.803
6C	-8.7348	-5.1908	-1.6941	-4.8298	-433.653	-228.637

表中的HOMO和LUMO均只对基态来讲的,而对激发态来讲则分别指的SOMO1和SOMO2.

从表 5 中可以看出增大  $R^1$  使基态的  $E_{\text{HOMO}}$  降低, 使激发态的  $E_{\text{HOMO}}$  升高, 使基态和激发态的 ELUMO 都升高.

表 6 1E 基态净电荷密度与  $^{13}\text{C}$  NMR 波谱的对照

碳原子编号	化学位移 <sup>a)</sup>	净电荷密度		
		MNDO <sup>a)</sup>	STO-3G <sup>a)</sup>	AM1
C(13)	106.0	-0.093	-0.110	-0.237
C(1)	119.3	-0.125	-0.046	-0.162
C(2)	121.0	-0.130	-0.054	-0.182
C(9)	124.2	-0.144	-0.047	-0.161
C(8)	147.6	0.085	0.040	0.081
C(10)	148.2	0.007	0.121	0.008
C(12)	149.0	-0.038	0.119	-0.037
C(15)	154.0	-0.009	0.054	0.015
甲基				
C(18)	13.2	0.102	-0.177	-0.298
C(19)	14.0	0.094	-0.176	-0.291
C(14)	22.0	0.049	-0.172	-0.345
C(16)	26.8	0.057	-0.172	-0.343
C(17)	22.6	0.049	-0.175	-0.353

a)取自参考文献[5].

从表 6 中由碳原子上的净电荷密度可以预测俘精酸酐分子的  $^{13}\text{C}$  NMR 共振谱峰的大致位置, 碳原子上的净电荷密度越负, 对核的屏蔽越强, 谱峰的化学位移越小. 从表 6 还可以看出, 三种计算方法得到的净电荷密度都能反映实验测得的  $^{13}\text{C}$  NMR 谱峰化学位移的趋势, 如表中的化学位移可分为 3 组: 106 ~ 124, 147 ~ 150 和甲基的 13 ~ 27, 这与 AM1 计算得到的净电荷密度: -0.237 ~ -0.161, -0.037 ~ 0.081 和甲基的 -0.291 ~ -0.353 大致对应, 但组中的顺序则不完全对应, 其它两种计算方法得到的净电荷密度也有同样的问题.

## References

- 1 Guo Zhixin, Tang Yingwu, Song Xinqi, *Chinese Chemical Society*, **1994**, (7)9.
- 2 Huang Zhennian, Zhao Weili, Fan Meigong, *Chinese Chemical Society*, **1996**, (12)16.
- 3 Y. Yoshioka, *Kagaku Kogaku*, **1988**, 52, 367 (in Japanese).
- 4 Y. Yoshioka, *Senryo to Yakuhin*, **1991**, 36, 41 (in Japanese).
- 5 Y. Yoshioka, *Senryo to Yakuhin*, **1992**, 37, 174 (in Japanese).
- 6 Y. Yokoyama, T. Inoue, M. Yokoyama, T. Goto, T. Iwai, N. Kera, I. Hitomi, Y. Kurita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1994**, 67, 3297.

## Molecular Design Study of Organic Photo-functional Materials

### I .Quantum Chemical Study on Fulgide Photochromic Materials

ZHOU Wei-Liang\* LUO Xiao-Min

(*Department of Chemistry, East China Normal University, Shanghai, 200062*)

JIANG Hua-Liang GU Jian-De

CHEN Jian-Zhong CHEN Kai-Xian JI Ru-Yun

(*Shanghai Institute of Materia Medica, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai, 200031*)

**Abstract** In this paper, semi-empirical method AM1 is used to study the relationship between structures and photochromic properties of fulgides. Structures of six kinds of fulgides were optimized. The calculated ground state equilibrium structure of 1E was compared with that of experiment – a and the quantum chemical calculation results of others. Our result indicated that the first singlet excited structures of unclosed and closed fulgides were more similar to each other than their ground states, which explained why fulgides were both thermostable and photochromic. The trend of the quantum yield of ring opening ( $\Phi_{CE}$ ) is in agreement with that of bond order of C(10)—C(15) of closure structures of fulgides. However, the quantum yield of ring closure ( $\Phi_{EC}$ ) cannot be interpreted simply in terms of the distance and bond order of C(10)—C(15). Regarding unclosed fulgides, the reason for the shorter distance between C(10)—C(15) in excited state than that in ground state is believed to be the torsion interaction between furan group and R<sup>2</sup>. Additionally, carbon atomic net charges of 1E can be used to explain its <sup>13</sup>C NMR data.

**Keywords** photochromic, fulgide, AM1

(Ed. JIN Ru-Ren)