

巴比妥酸-3,4-C₆₀吡咯衍生物的电子光谱及 二阶非线性光学性质的理论研究

滕云雷^a 阚玉和^a 苏忠民^{*, a} 廖 奕^a 严丽楷^a 朱玉兰^{b*}

(^a 东北师范大学化学学院功能材料化学研究所 长春 130024)

(^b 延边大学理工学院化学系 延吉 133002)

摘要 利用量子化学半经验 AM1 和 ZINDO 方法研究了巴比妥酸-3,4-C₆₀吡咯衍生物的结构规律和光谱性质. 以全自由度优化几何构型为基础, 计算了化合物的电子光谱. 对电子跃迁进行了指认, 分析了光谱红移的原因. 两类化合物在 400 nm 以上均产生非 C₆₀特征吸收. 同时用 INDO/CF-SOS 方法计算了所设计的体系的二阶非线性光学系数 μ , 其中 μ 最大可达 402.3×10^{30} esu. 体系具有 A-D-A 结构, 其共轭性对光谱和二阶非线性光学系数有较大影响, 共轭程度越高, 体系的 μ 值越大, 而 λ_{\max} 红移. 与巴比妥酸-3,4-C₆₀吡咯衍生物比较, 相应的硫代巴比妥酸-3,4-C₆₀吡咯衍生物的 μ 值较大.

关键词 巴比妥酸, C₆₀吡咯衍生物, 电子光谱, 二阶非线性光学性质, INDO/CI

Study on Electronic Spectra and Second-order Nonlinear Optical Property of Substituted [60] Fulleropyrrole Barbituric Acid Derivatives

TENG, Yun-Lei^a KAN, Yu-He^a SU, Zhong-Min^{*, a}

LIAO, Yi^a YAN, Li-Kai^a ZHU, Yu-Lan^b

(^a Institute of Functional Material Chemistry, Northeast Normal University, Changchun 130024)

(^b Department of Chemistry, Science and Engineering College, Yanbian University, Yanji 133002)

Abstract The electronic spectra of fulleropyrrole derivatives were studied by using INDO/CI methods on the basis of the optimized geometries with AM1 method. It was shown that the exception of the absorption was beyond 400 nm. The nonlinear second-order optical susceptibilities μ of the molecules were calculated according to the sumover states (SOS) formalism. To the studied molecules, the biggest μ value is 402.3×10^{30} esu. Moreover, the relations among the length of conjugate chain, the electronic spectra and the μ were studied. The results suggested that μ and λ_{\max} values become larger with the increase of the length of conjugate chain. Compared with the derivatives pyrrole [3,4:1,2][60]fullerene/barbituric acid (C₆₀PY/BA), the corresponding derivatives pyrrole [3,4:1,2][60]fullerene/sulfur-barbituric acid (C₆₀PY/S-BA) have bigger μ values.

Keywords barbituric acid, [60]fulleropyrrole derivative, electronic spectrum, nonlinear second-order optical property, INDO/CI

环加成反应生成的 C₆₀衍生物比较稳定, 容易分离, 是目前获得较纯的 C₆₀衍生物的一种有效方法^[1,2]. 其中, C₆₀与亚胺叶立德 (Ylide) 通过 1,3-偶极环加成反应, 合成 C₆₀吡咯衍生物. 由于吡咯环上存在 NH 等活性基团, 使其能进一步衍生化, 得到各种具有特殊性质的衍生物. 大量的研究工作

表明^[3~6], C₆₀吡咯衍生物具有二阶非线性光学 (NLO) 性质, 在此方面具有应用前景. 巴比妥酸和硫代巴比妥酸的衍生物是生物化学和药物中非常重要的化合物, 作为良好的电子受体被广泛地应用于 NLO 生色团的研究领域. 以前的文献未见对巴比妥酸-3,4-C₆₀吡咯衍生物的理论研究. 本文拟对

* E-mail: zmsu@nenu.edu.cn

Received May 29, 2003; revised October 13, 2003; accepted November 26, 2003.

国家自然科学基金 (No. 20162005) 资助项目.

巴比妥酸-3,4- C_{60} 吡咯衍生物进行电子光谱及二阶 NLO 性质的理论研究,并探讨系列巴比妥酸-3,4- C_{60} 吡咯衍生物的 A-D-A 型结构、性质变化规律.

1 理论方法

以 I_h 对称的 C_{60} 优化几何构型为初始输入,球心为坐标原点构建模型.采用 Gaussian98 量子化学程序包在 AM1 水平上对其进行全自由度几何优化,得到最稳定几何构型.取前线分子轨道的 15 个高占据轨道和 15 个低空轨道,加上基态共产生 226 个单电子激发态,再进行 ZINDO/CI 组态相互作用计算^[7~10],得到基态到激发态的垂直跃迁能和振子强度,即电子光谱.在此基础上用微扰理论结合密度矩阵方法导出二阶 NLO 系数张量元 μ 的完全态求和 SOS 公式^[11~17],计算非线性光学系数 μ .计算体系模型如图 1 所示.

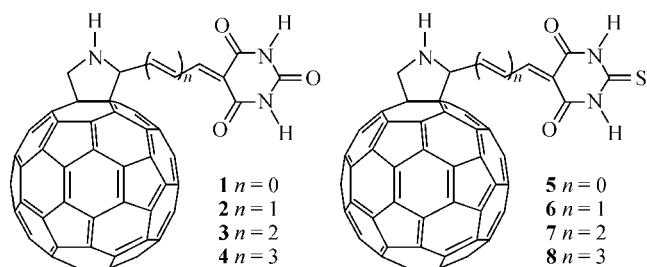


图 1 化合物 1~8 的几何构型

Figure 1 Geometric structures of compounds 1~8

2 结果与讨论

2.1 几何构型

用 AM1 方法优化体系 1~8 的几何构型,其均为 C_1 对称性分子.诸多 AM1 方法对 C_{60} 体系的优化,证明其结果是可靠的^[3~5].优化后的稳定构型以体系 4 为例示于图 2.表 1 给出体系 4 的部分键长和键角.由表 1 可见,由于吡咯环巴比妥酸加成基团的引入,与 C_{60} 相比,体系 I_h 对称性被破坏,碳笼中的电子云重新分布,各键长发生变化,不再只有两种键长.吡咯环和 C_{60} 发生稠和,使原 C_{60} 上的 C(1) 和 C(2) 原子向上方凸起,从双键变为单键,且未断开,其键长变为 0.1577

nm.由于笼的张力使周围其它 C—C 键发生相应变化,呈现一定的规律性,与加成基团相邻六元环的双键键长均减小而单键键长有所增长.可见 C_{60} 母体与加成基团相连的上半部分受影响较大,键长变化比较明显,而 C_{60} 下半部分与所加基团距离较远,受其影响较小,基本保持原键长.除 C(1)—C(2) 由双键变为单键外,碳笼上其余的单双键均未发生变化.

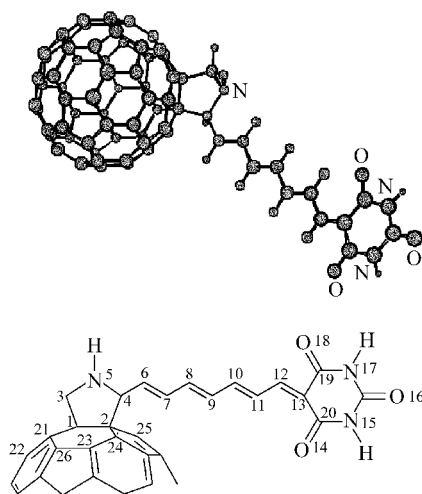


图 2 原子序号和体系 4 优化后的构型

Figure 2 Atom series numbers and optimized geometry of compound 4

对于体系 4 的吡咯环部分, N(5) 与平面 C(3)—C(4)—C(2) 所成的二面角为 20.03° , N 原子位于吡咯环之后,吡咯环发生扭曲,这是由于旁侧巴比妥酸共轭链的空间位阻所致. C—N 的键长分别为 0.1450 和 0.1464 nm,略大于标准 C—N 键长.共轭链的增加对 C_{60} 母体和吡咯环结构影响不大,而且共轭链平面与巴比妥酸几乎在一个平面上.

2.2 电子结构

表 2 为体系 1~8 中各基团的 Mulliken 电荷分布.在原 C_{60} 中,所有原子均是等价的,各原子的净电荷都是零,整个分子呈现中性.引入吡咯环及巴比妥酸共轭链后,由于加成基团和 C_{60} 之间的相互作用,碳笼上的电荷重新分布. C_{60} 母体均带负电荷,证明为电子受体,且与加成基团越近,则受其影响越大,其原子电荷与中性 C 原子的偏差越大.巴比妥酸部分也均带负电荷,也是电子受体.吡咯环和共轭链部分均带正

表 1 体系 4 优化后的构型参数

Table 1 Optimized geometrical parameters of system 4

Bond length/ nm		Bond length/ nm		Bond angle/ (°)		Dihedral angle/ (°)	
C(1)—C(2)	0.1577	C(1)—C(21)	0.1523	C(1)—C(2)—C(24)	114.14	C(1)—C(2)—C(4)—N(5)	-11.85
C(2)—C(24)	0.1524	C(21)—C(22)	0.1453	C(1)—C(2)—C(21)	114.68	C(1)—C(2)—C(4)—C(6)	-130.09
C(23)—C(24)	0.1371	C(8)—C(9)	0.1347	C(1)—C(2)—C(4)	104.68	C(12)—C(13)—C(20)—C(19)	0.06
C(23)—C(26)	0.1475	C(3)—N(5)	0.1450	C(2)—C(4)—C(6)	110.38	C(8)—C(9)—C(10)—C(11)	179.91
C(21)—C(26)	0.1370	C(4)—N(5)	0.1466	C(2)—C(4)—N(5)	108.15	C(2)—C(1)—C(3)—N(5)	15.36

电荷,是电子给体.就整个分子而言,电子从吡咯环和共轭链向 C₆₀和巴比妥酸转移,形成 A-D-A 结构.

从表 2 可以看出,在体系 1~4 和 5~8 中,随着共轭链的增加,共轭效应的增强,C₆₀和巴比妥酸的负电荷都在增加,说明共轭链的增加增强了分子内的电子转移.体系 1~4 和 5~8 相比,在共轭链数(*n*)相同的情况下,硫代巴比妥酸衍生物中的 C₆₀和巴比妥酸所带的负电荷之和分别大于巴比妥酸衍生物中的 C₆₀和巴比妥酸所带的负电荷之和.这说明硫代巴比妥酸衍生物中的分子内电子转移要大于巴比妥酸衍生物的.

表 2 体系 1~8 各部分的净电荷

Table 2 Net charges of systems 1~8 with different groups

System	C ₆₀	Pyrrole	Conjugate chain	Barbituric acid
1	- 0.184	0.239	0.179	- 0.234
2	- 0.220	0.237	0.307	- 0.324
3	- 0.222	0.227	0.336	- 0.340
4	- 0.228	0.225	0.350	- 0.346
5	- 0.183	0.239	0.181	- 0.237
6	- 0.219	0.237	0.309	- 0.327
7	- 0.223	0.227	0.339	- 0.344
8	- 0.228	0.225	0.353	- 0.350

2.3 电子光谱

在优化几何构型的基础上,用 INDO/CI 方法计算体系 1~8 的电子光谱,主要数据列于表 3.结果表明,体系 1~8 均保持了 C₆₀的特征吸收峰,与 C₆₀的三个吸收峰 213, 236 和 250 nm^[4]相近,且在 400 nm 以上产生了新的吸收峰.从表 3 可以看出,在体系 1~4 和 5~8 中,随着共轭的增长,体系电子光谱的 λ_{\max} 发生红移,这是由于共轭链的增长,p-共轭效应增强,整个体系电子离域范围的增大,HOMO-LUMO 能隙减小而造成的.体系 1~8 的吸收波长变化很小,在 2 nm 内.与硫代巴比妥酸-3,4-C₆₀吡咯衍生物比较,由于硫的取代使 HOMO-LUMO 能隙减小,因此相应的巴比妥酸-3,4-C₆₀吡咯衍生物的值较大.

表 3 INDO/CI 方法计算的体系 1~8 的电子光谱数据

Table 3 Electronic spectra data of systems 1~8 using INDO/CI method

System	/ nm						
1	547.3	464.3	427.1	324.7	249.9	236.7	214.1
2	548.3	463.1	427.0	325.0	250.0	236.0	213.5
3	549.1	461.9	435.1	328.6	251.4	236.2	211.9
4	549.6	461.8	435.0	323.2	249.2	236.5	213.2
5	546.5	463.8	433.4	324.7	250.6	236.9	213.8
6	547.3	462.2	433.3	326.3	250.0	237.0	213.3
7	548.4	461.2	433.9	329.7	251.1	236.7	212.9
8	548.6	461.0	433.3	327.4	250.9	237.2	213.4

表 4 列出了体系 4 在 400 nm 以上,振子强度大于 0.001 的电子光谱,并对电子跃迁进行了指认.体系 4 的最大波长位于 549.7 nm 处,对应着基态到第一激发态的跃迁,即电子从 HOMO 跃迁到 LUMO+1.另外在 435.0 nm 处也有吸收峰,该峰对应着基态到第 13 激发态的跃迁,其中第 215 组态贡献最大,相应于 169(HOMO) - 173(LUMO+2) 轨道间的电子跃迁所致.从分子轨道分析可知,HOMO 主要由共轭链部分构成的,而 LUMO 主要由 C₆₀的 p 轨道贡献,故电子转移主要由共轭链 C₆₀的轨道贡献.体系 4 的部分前线分子轨道如图 3 所示.

表 4 体系 4 的电子光谱数据 (>400 nm)

Table 4 Electronic spectra data of system 4 (>400 nm)

/ nm	<i>f</i>	Transition nature		Coefficient
549.7	0.0078	169	171	0.9320
488.5	0.0010	166	172	0.8606
		168	172	0.3440
480.6	0.0045	167	172	0.6678
		169	173	- 0.5297
461.8	0.0229	166	173	- 0.4798
		168	172	- 0.3355
		168	173	0.6335
435.0	0.0162	169	173	- 0.7089
423.7	0.0038	169	174	- 0.3641
		168	176	0.3387
		167	175	- 0.4002
		164	171	- 0.4143
421.9	0.0026	165	172	- 0.4484
		166	173	- 0.4140
		168	173	- 0.4949
417.5	0.0705	165	171	0.4796
		166	175	0.3648
		169	177	0.3284
412.4	0.0458	167	172	0.3290
		165	171	0.6774
411.0	0.0134	165	173	- 0.8195

2.4 共轭链长与二阶 NLO 性质的关系

随非线性光学材料在光信息处理和光学通讯等领域的广泛应用,合成和设计具有大的 μ 值的 NLO 分子倍受人们的关注^[18~22].由于加成基团的引入,破坏了原 C₆₀的对称中心,电荷重新分布,因此会体现一定的二阶非线性光学性质.用 ZINDO-SOS 计算体系 1~8 的二阶 NLO 系数 μ ($\mu = 1.064 \mu\text{m}$) 和 μ_0 ($\mu_0 = 0 \mu\text{m}$),结果列于表 5,由表 5 可以看出,本工作所研究的分子显示出较好的二阶非线性光学性质.体系 5~8 比相应体系 1~4 的二阶非线性系数要大,这主要由于体系 5~8 的分子内电子转移作用较强.对体系 1~4 和体系 5~8 来说,随着共轭链的增长,电子离域作用增强,给体与受体距离增大,偶极矩增大,使 μ 值增大,即 $\mu_4 > \mu_3 > \mu_2 > \mu_1$, $\mu_8 > \mu_7 > \mu_6 > \mu_5$.与文献[4,5,7]所讨论的 C₆₀衍生物的值

相比,巴比妥酸-3,4- C_{60} 吡咯衍生物的 μ 值较大.原因是巴比妥酸的作用在其跃迁中有独立的贡献;对共轭链向 C_{60} 的跃迁有一定影响.进一步分析表 5 数据,每增加一个共轭链,体系 1~4 和 5~8 的 μ 值增加分别在 $(60 \sim 80) \times 10^{30}$ esu 和 $(70 \sim 90) \times 10^{30}$ esu 之间.相应的巴比妥酸衍生物与硫代巴比妥酸衍生物相比其 μ 值变化在 $40 \times 10^{30} \sim 86 \times 10^{30}$ esu 之间.由此可见,共轭链链长变化和巴比妥酸取代变化对体系的 μ 值影响都很大,但还是共轭链链长变化对体系的 μ 值影响较大.计算的体系的 μ 值最小的为 -99.3×10^{30} esu,最大的为 -402.6×10^{30} esu,故体系 1~8 均为非线性光学系数大的分子.但是由于最大波长已经不在紫外光区内,它们的透明性将不会很好.

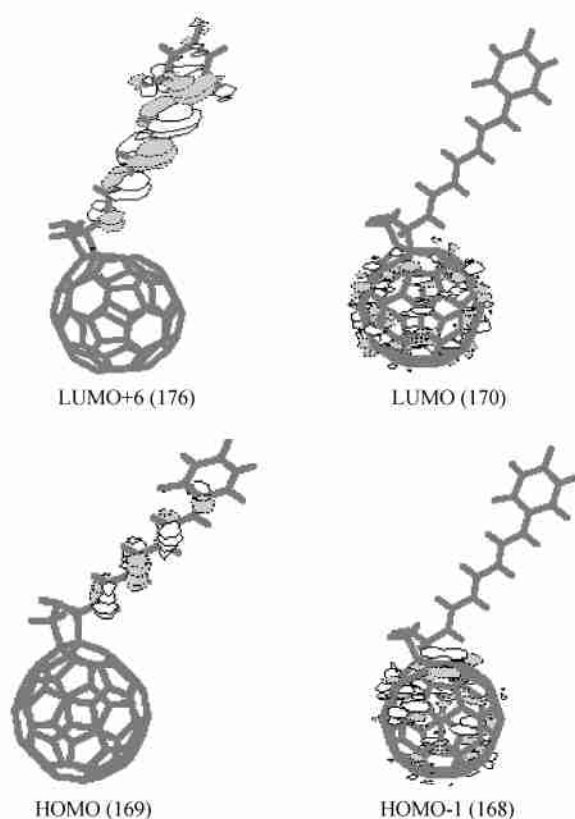


图 3 体系 4 的前线分子轨道

Figure 3 Frontier molecular orbitals of system 4

表 5 体系 1~8 的 μ 和 σ 值

Table 5 μ and σ values of system 1~8

	$\sigma / (10^{30} \text{ esu})$	$\mu / (10^{30} \text{ esu})$
1	-66.9	-99.3
2	-98.4	-160.0
3	-138.7	-235.5
4	-173.6	-316.4
5	-89.4	-138.6
6	-130.7	-210.9
7	-178.3	-308.5
8	-217.8	-402.6

References

- Prato, M.; Maggini, M. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 519.
- Zhou, D. J.; Zhao, Y. L.; Gan, L. B.; Luo, C. P.; Huang, C. H.; Lu, M. J.; Pan, J. Q.; Wu, T. *Chem. J. Chin. Univ.* **1997**, *18*, 665 (in Chinese).
(周德建, 赵一雷, 甘良兵, 骆初平, 黄春辉, 吕木坚, 潘景歧, 武铁, 高等学校化学学报, **1997**, *18*, 665.)
- Kan, Y. H.; Su, Z. M.; Sun, S. L.; Yang, Y. J.; Zhu, Y. L.; Ren, A. M.; Feng, J. K. *Chem. J. Chin. Univ.* **2002**, *23*, 444 (in Chinese).
(阚玉和, 苏忠民, 孙世铃, 杨彦杰, 朱玉兰, 任爱民, 封继康, 高等学校化学学报, **2002**, *23*, 444.)
- Zhu, Y. L.; Kan, Y. H.; Su, Z. M.; Zhou, Z. Y.; Qiu, Y. Q.; Duan, X. M.; Feng, J. K. *J. Mol. Sci.* **2002**, *4*, 204 (in Chinese).
(朱玉兰, 阚玉和, 苏忠民, 周子彦, 仇永清, 段雪梅, 封继康, 分子科学学报, **2002**, *4*, 204.)
- Feng, J. K.; Fu, W.; Cui, M.; Su, Z. M.; Ren, A. M. *Acta Chim. Sinica* **2000**, *58*, 1112 (in Chinese).
(封继康, 付伟, 崔勐, 苏忠民, 任爱民, 化学学报, **2000**, *58*, 1112.)
- Ma, B.; Riggs, J. E.; Sun, Y. P. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 999.
- Gao, X. S.; Feng, J. K.; Sun, C. C. *Int. J. Quantum Chem.* **1992**, *84*, 1747.
- Kanis, D. R.; Ratner, M. A. *Int. J. Quantum Chem.* **1992**, *84*, 61.
- Kanis, D. R.; Ratner, M. A.; Marks, T. J. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 195.
- Ridley, J.; Zerner, M. C. *Theor. Chim. Acta* **1973**, *32*, 111.
- Orr, B. J.; Ward, T. F. *Mol. Phys.* **1971**, *20*, 513.
- Bishop, D. M. *Adv. Quantum Chem.* **1994**, *25*, 1.
- Bella, S. D.; Fragala, I. L.; Ratner, M. A.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 682.
- Ulman, A.; Willand, C. S.; Kohler, W.; Tobello, D. R.; Williams, D. J.; Handley, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7083.
- Li, J.; Feng, J. K.; Sun, C. C. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 8636.
- Li, J.; Feng, J. K.; Sun, J. Z. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *203*, 560.
- Fu, W.; Feng, J. K.; Pan, G. B. *Theor. Chem. Acc.* **2001**, *106*, 241.
- Su, Z. M.; Liang, W. Z.; Chen, G. H. *Chem. Phys.* **1999**, *247*, 185.
- Qiu, Y. Q.; Su, Z. M.; Liao, Y.; Yan, L. K.; Kan, Y. H.; Chen, Y. G.; Wang, R. S. *Chin. Sci. Bull.* **2002**, *19*, 1473 (in Chinese).
(仇永清, 苏忠民, 廖奕, 颜力楷, 阚玉和, 陈亚光, 王荣顺, 科学通报, **2002**, *19*, 1473.)

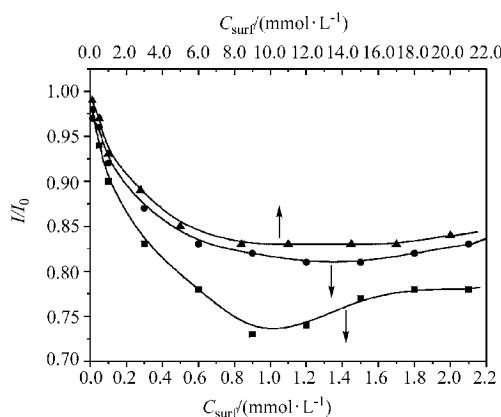
- 20 Su, Z. M.; Hu, L. H.; Qiu, Y. Q. *Synth. Met.* **2001**, *119*, 577.
- 21 Liu, C. L.; Su, Z. M.; Feng, J. K.; Ren, A. M.; Sun, J. Z.; Cha, Z. Z.; Wang, Q. *Acta Chim. Sinica* **2000**, *58*, 184 (in Chinese).
(刘春玲, 苏忠民, 封继康, 任爱民, 孙家钟, 查子忠, 王骐, 化学学报, **2000**, *58*, 184.)
- 22 Su, Z. M.; Feng, J. K.; Ren, A. M.; Zhang, S. Q.; Sun, J. Z. *Chem. J. Chin. Univ.* **2000**, *21*, 590 (in Chinese).
(苏忠民, 封继康, 任爱民, 张锁秦, 孙家钟, 高等学校化学学报, **2000**, *21*, 590.)

(A0305297 LU, Y. J.; ZHENG, G. C.)

Study on the Interaction between Nonionic Sugar-based Surfactant and DNA

JING, Deng-Wei; ZHANG, Jian; ZHANG, Gao-Yong

Acta Chimica Sinica **2004**, 62(6), 561

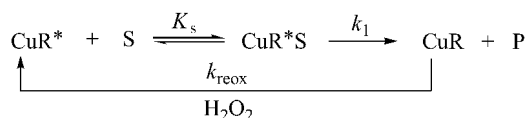


With ethidium bromide (EB) as fluorescent probe, fluorescence measurements showed that APG could significantly change the conformation of DNA backbone. The effect of APG on DNA conformation increased as the alkyl chain lengths of APG increased, indicating the importance of hydrophobic effects in the binding process.

Studies on Schiff Base Complexes Containing Cu(II) Used as Mimetic Peroxidase

LI, Sheng-Xin; LI, Jian-Zhang; XIE, Jia-Qing; CHEN, Yong; MENG, Xiang-Guang; HU, Chang-Wei; ZENG, Xian-Cheng

Acta Chimica Sinica **2004**, 62(6), 567

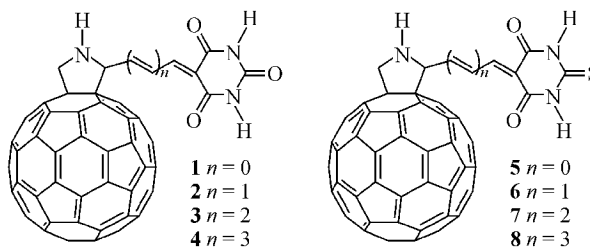


The mechanism and the kinetics of phenol catalytic oxidation in H_2O_2 -buffered solution using the Schiff base $\text{Cu}(\text{II})$ complex as mimetic peroxidase were studied.

Study on Electronic Spectra and Second-order Nonlinear Optical Property of Substituted [60] Fulleropyrrolo Barbituric Acid Derivatives

TENG, Yun-Lei; KAN, Yu-He; SU, Zhong-Min; LIAO, Yi; YAN, Li-Kai; ZHU, Yu-Lan

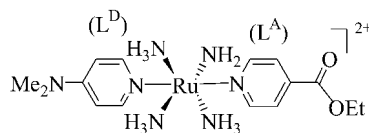
Acta Chimica Sinica **2004**, 62(6), 573



Basis Set Effects in the DFT Calculations of Hyperpolarizability

WEI, Yong-Qin; WU, Ke-Chen; LIN, Cheng-Sheng; MANG, Chao-Yong; LIU, Ping; ZHANG, Ming-Xin; HONG, Tao; ZHOU, Zhang-Feng; ZHUANG Bo-Tao

Acta Chimica Sinica **2004**, 62(6), 578



Diffuse functions were added based on DZP set in ADF. The first hyperpolarizability of five selected molecules were calculated by using different basis sets to evaluate the new basis set.