

电场下偶氮苯衍生物分子顺反异构化反应机理的理论研究

王珞聪 李哲伟 岳彩巍 张培焕 雷鸣* 蒲敏*

(北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室 计算化学研究所 化学学院 北京 100029)

摘要 本工作采用密度泛函理论(DFT)方法计算研究了不同电场强度下偶氮苯衍生物 2'-对甲苯偶氮基-1,1':4,4'-三苯基-4,4"二羧酸(TTDA)顺反异构化反应的机理. TTDA 经过 C—N¹=N² 角度顺反异构化过程存在三种可能的异构化模式(N=N 偶氮基团中与大取代基相连的 N 原子称为 N², 与小取代基相连的 N 原子称为 N¹), 绕 N¹ 或 N² 原子的反转和绕 N¹=N² 键旋转. 计算结果表明, 加入沿 z 轴的电场(以三联苯侧链 C¹→C² 方向为 z 轴正方向), 旋转路径为反应最优路径. 此外, 还研究了沿 N=N 键方向加入电场(以 N²→N¹ 方向为 z 轴正方向), 在电场强度 $F_z=0.00 \text{ V}\cdot\text{\AA}^{-1}$ 时, N1 反转路径能垒较 N2 反转路径高. 当 $-0.62 \text{ V}\cdot\text{\AA}^{-1} < F_z \leq 0.93 \text{ V}\cdot\text{\AA}^{-1}$ 时, 旋转路径为优势路径. 当加入沿 z 轴的反向电场 $-0.93 \text{ V}\cdot\text{\AA}^{-1} \leq F_z < -0.62 \text{ V}\cdot\text{\AA}^{-1}$ 时, N2 反转路径为优势路径.

关键词 电场; 偶氮苯衍生物; 异构化; 反应机理; 密度泛函理论

Theoretical Study on the Isomerization Mechanism of Azobenzene Derivatives under Electric Field

Wang, Luocong Li, Zhewei Yue, Caiwei Zhang, Peihuan Lei, Ming* Pu, Min*

(State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Institute of Computational Chemistry, College of Chemistry, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract In this paper, the *trans-cis* isomerization mechanism of azobenzene derivative 2'-*p*-tolylidiazene-1,1':4,4'-terphenyl-4,4"-dicarboxylic acid (TTDA) under different electric field intensity was calculated and studied by symmetry destruction density functional theory (DFT). There are three possible isomerization modes of TTDA through C—N¹=N² angle *trans-cis* isomerization (N² connected to large substituents and N¹ connected to small substituents in azo groups), inversion around N¹ or N² atoms and rotation around N¹=N² bonds. The calculation results show that the electric field can significantly reduce the energy barrier of isomerization reaction. After adding the electric field, the electrons in *trans*-TTDA molecule have obvious transfer, the π orbit is polarized, and the energy level difference of HOMO (highest occupied molecular orbital) and LUMO (the lowest unoccupied molecular orbital) is significantly reduced, which also shows that the *trans* configuration of TTDA molecule is easier to convert to *cis* configuration. When the forward electric field along the z axis is added (taking the C¹→C² direction as the positive direction of the z axis), the rotation path is the optimal path. The rotation isomerization pathway around the N=N bond owns a lower free energy barrier compared to the inversion pathways. The steric effect is more important than the electrostatic effect for the isomerization of TTDA under the electric field along the C¹→C² direction. In addition, we also studied adding an electric field along the N=N bond (taking the N²→N¹ direction as the positive direction of the z axis). When the electric field intensity is $0.00 \text{ V}\cdot\text{\AA}^{-1}$, the inversion barrier of N1 is higher than that of N2. When $-0.62 \text{ V}\cdot\text{\AA}^{-1} \leq F_z \leq 0.93 \text{ V}\cdot\text{\AA}^{-1}$, the rotation path is the dominant path. When $-0.93 \text{ V}\cdot\text{\AA}^{-1} \leq F_z < -0.62 \text{ V}\cdot\text{\AA}^{-1}$, N2 inversion path is the dominant path. When $F_z \leq -1.03 \text{ V}\cdot\text{\AA}^{-1}$, the terphenyl of *cis*-TTDA along the N²→N¹ direction is deformed. The molecular polarizability increases with the increase of electric field intensity. The electric field greatly promotes electron transfer in the isomerization of TTDA as well as their electronic structures.

Keywords electric field; azobenzene derivatives; isomerization; reaction mechanism; density functional theory

1 引言

自 20 世纪 70 年代以来, 单分子器件一直被认为是达到器件微型化极限的有效解决方案^[1]. 因此, 不同学科领域的研究人员都在单分子器件做了大量的研究工作^[2]. 目前, 科学家们已经实现了各种功能^[3], 包括分子

开关^[4-5]、整流^[6]、电场调节^[7-8]、机械力调节^[9-11]、热电能量转换^[12-13]、电发光^[14-15]和磁阻^[16-17]. 通常, 有几种机制可以实现分子两种电导状态之间的可逆转变^[18]: 构象变化、电化学电位控制的价态变化^[19]和基于自旋交叉化合物的自旋状态变化等.

偶氮苯及其衍生物分子是一类潜在的单分子开关

* E-mail: leim@mail.buct.edu.cn; pumin@mail.buct.edu.cn; Tel.: 010-64446598

Received January 30, 2022; published April 5, 2022.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 22073005).

项目受国家自然科学基金(No. 22073005)资助.

器件分子^[20-22]. 偶氮苯分子及其衍生物中含有一N=N—的独特结构. 因此, 偶氮苯分子及其衍生物许多性质与其顺反异构化过程密切相关^[23]. 例如反式结构的偶氮苯衍生物分子可以在紫外光或电场的作用下转化为顺式异构体^[24], 而顺式异构体在光、热辐射或机械力下也可以转化为反式的异构体^[25]. 大量研究表明, 反式异构体比顺式异构体更稳定^[25], 反式偶氮苯化合物中的两个苯环几乎在同一平面上, 偶极矩的值为 0 D. 而顺式结构的偶氮苯的两个苯环不在一个平面, 二面角约为 60°, 偶极矩为 3 D. 通常, 偶氮苯分子存在反转和旋转两种顺反异构化机理^[23]. 如图 1 所示, 反转路径中, 苯环在平面内运动, C—N=N—C 二面角维持在 0°, $\angle\text{N}=\text{N}-\text{C}$ 角增大完成顺反异构. 在旋转路径中, $\angle\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{C}$ 二面角改变, —N=N—结构中 π 键断裂, N—N 键发生自由旋转完成顺反异构.

近来, 电场下的化学反应越来越受到科学家们的重视. 电场可以明显降低异构化反应能垒, 使反应更容易进行. 近期, 越来越多的电场诱导分子异构化反应研究被报道. 实验上, Venkataraman 等^[25]研究了电场下催化烯烃化合物异构化反应, 研究结果表明, 加入电场促进了两性离子共振, 使得异构化反应有一个较低的反应能垒; 相对顺式结构而言, 电场还稳定了反式结构, 使得平衡产物更倾向于反式结构. 黄晓燕等^[26]研究了定向外部电场催化 Diels-Alder 反应, 研究结果表明, 电场对于化学反应的选择性催化效应是由反应轴方向与外加电场方向的重合度所决定的, 当施加的外部电场(EEF)在有利于反应坐标的取向时, 过渡态能够稳定存在且芳构化过程的反应势垒降低. 定向外部电场通过稳定少数电荷的共振作用使过渡态趋于稳定化达到催化反应的目的, 该研究工作首次实现了利用定向外部电场调控化学反应的反应速率和选择性, 对于未来高效的化学合成甚至是绿色化学的发展具有重要意义. Dutta 等^[27]研究了外加电场对相互作用能、氢键和原子堆积的影响, 该研究结果表明: (1) 在外加电场的作用下, 势能面曲率发生变化. (2) 强电场会影响所研究的甲基丙烯酸单体的反应性. 这种效应在分子的偶极矩上更为强烈, 从而增加单体的反应活性, 改变亲电性和亲核性, 最终形成自由基或阴离子. Shaik 等^[28]研究了如何概念化和设计电场对键、结构和反应的影响. 将场沿“反应轴”定向, 即“电子对从反应物转变为类似产物的方向”将催化反应. 沿反应轴翻转场的方向将引起抑制. 使场偏离反应轴定向将控制立体选择性并消除禁止的轨道混合. 双向场可以控制反应性和选择性. Thompson 等^[29]研究了外部定向电场如何用于调节三种未取代杂芳偶氮化合物即偶氮咪唑、偶氮吡唑和偶氮吡咯的热异构化性质, 发现与无电场环境中分子的半衰期值相比, 外部交流电场可以将半衰期降低到秒级, 为偶氮杂芳烃的快速热切换提供了一种途径, 为这些偶氮苯衍生物分子如何在设备

中使用提供了新的见解. Kumar 等^[30]研究了局域电场对含偶氮苯的聚乙二醇液晶聚合物在空气-水界面超薄膜中光异构化速率的影响, 指出电场影响了聚偏氟乙烯分子的偶极矩, 进而降低了光异构化反应的活化能. Grill 等^[31]证明了反式四叔丁基偶氮苯分子在 Au(111)上的异构化是由扫描隧道显微镜尖端中的电场和样品表面之间的磁场驱动的, 在电场的作用下, 异构化势垒明显降低. 卢天等^[32]研究了电场效应对特定环碳体系的影响, 发现电场效应对该体系的许多性质都有很强的调节作用, 给出了高电场下分子结构变化的根本原因, 发现了电场效应引起平面内 π 电子分布的巨大极化现象, 指出 EEF 可以明显降低 HOMO (highest occupied molecular orbital) 和 LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) 轨道能隙 gap 值, 对基于环碳及其衍生物的新型材料设计提供了一条新的途径. 尽管有大量的实验和理论研究关注偶氮苯异构化机理, 但仍存在争议, 尤其是电场下偶氮苯衍生物顺反异构化机理至今尚不明晰.

2019 年, 郭晓峰等^[33]研究了石墨烯单分子器件中光场和电场能有效调控单个 2'-对甲苯偶氮基-1,1':4,4'-三苯基-4,4"二羧酸(TTDA)分子的结构和输运性质, 揭示了 TTDA 偶氮苯分子异构化的物理机制. 鉴于偶氮苯及其衍生物在单分子开关开发上潜在的重要应用, 本工作选取 TTDA 分子作为研究对象, 采用密度泛函理论方法, 对电场作用下 TTDA 分子的顺反异构化机理进行了系统的理论研究.

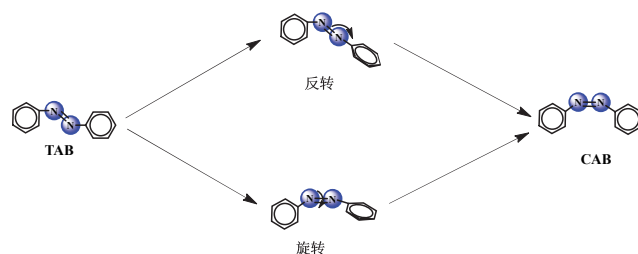


图 1 偶氮苯顺反异构化反应的两种模式: 反转和旋转路径

Figure 1 Two modes of *cis-trans* isomerization of azobenzene (TAB): inversion and rotation

2 结果与讨论

偶氮苯侧基可以作为一个可行的由电场控制的化学门控^[33], 同时, 定向电场沿反应轴可以催化反应^[28]. 因此, 本工作计算中在两个方向上分别加入电场, 如图 2 所示, 一种是沿着侧链(以 $\text{C}^1 \rightarrow \text{C}^2$ 方向为 z 轴正方向)加入电场, 另外一种沿着—N=N—键轴($\text{N}^2 \rightarrow \text{N}^1$ 方向为 z 轴正方向)加入电场, 计算研究比较了不同方向电场下 TTDA 顺反异构的分子机制. 如前所述, 偶氮苯异构主要分为两种机制: 一是沿着 CNN 角的面内反转机制, 二是沿着 CNNC 二面角的面外旋转机制(见图 1)^[25]. 本工作研究了具有不对称结构的 2'-对甲苯偶氮基-1,1':4,4'-三苯基-4,4"二羧酸(TTDA)可能存在三种异构化

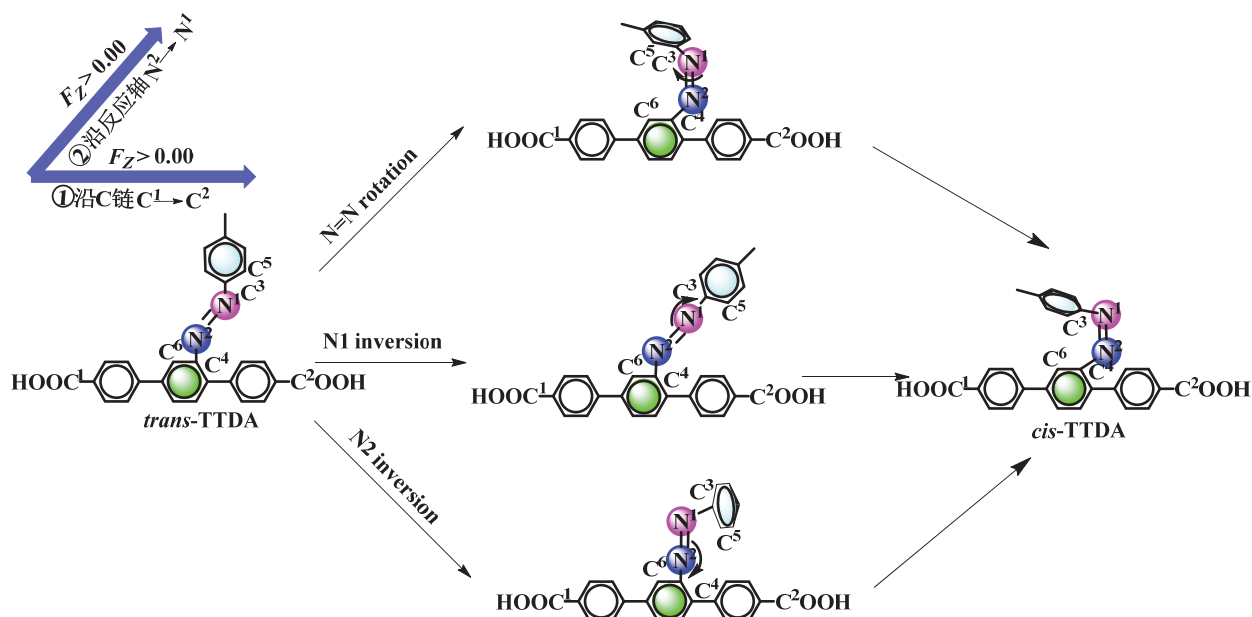


图2 2'-对甲苯偶氮基-1,1':4,4'-三苯基-4,4''-二羧酸(TTDA)的可能异构化路径: N1 反转, N2 反转和旋转路径(N=N 双键中与大取代基相连的N原子称为N², 与小取代基相连的N原子称为N¹)

Figure 2 Possible *trans-cis* isomerization pathways of 2'-*p*-tolylidiazanyl-1,1':4,4'-terphenyl-4,4''-dicarboxylic acid (TTDA): N1 inversion, N2 inversion and rotation modes (In the N=N azo group, the N atom connecting with a large substituent group is called N², and that connecting with a small substituent group is called N¹)

途径: N1 反转, N2 反转和旋转路径. 沿着 C³—N¹—N² 打开的 N1 反转异构化路径, 称 N1 反转; 沿着 N¹—N²—C⁴ 打开为 N2 反转异构化路径, 称 N2 反转; 旋转途径是沿着 C³—N¹—N²—C⁴ 打开 N¹=N² 双键的旋转异构化路径(见图2).

2.1 沿碳链方向加入电场下 TTDA 的异构化过程

2.1.1 电场对 TTDA 的顺反异构化过程的影响

在不考虑电场的作用下, 本工作对 TTDA 分子异构化反应机理进行了研究, 计算结果表明从反式 TTDA (*trans*-TTDA) 异构为顺式 TTDA (*cis*-TTDA) 过程有三种可能的异构化途径, N1 反转, N2 反转和沿着 CNNC 二面角的旋转路径(见图3), 计算得到的异构化反应自由能垒分别为 42.1, 36.4 和 31.3 kcal/mol. 可见, 在没有电场下, 旋转路径为 TTDA 主要异构化路径. 本工作计算了此步反应中关键化学键的 Mayer 及 Wiberg 键级(见图4), *trans*-TTDA 的 N¹—N² 的 Mayer 键级和 Wiberg 键级分别为 1.63 和 2.02. 旋转异构化过渡态 TS^{RO} 的 N¹—N² 减弱, 其 Mayer 键级和 Wiberg 键级分别为 1.46 和 1.77. 在反转异构化路径中, N1 反转(TS^{N1})和 N2 反转过渡态(TS^{N2})中 N¹—N² 键略有增强, 其 Mayer 键级/Wiberg 键级分别为 1.76/2.10 和 1.71/2.06. 键级的变化和反应能垒的变化趋势一致(见图4).

如图5所示, 沿着碳链 C¹→C² 方向(以 C¹→C² 方向为 *z* 轴正方向)加入电场强度 $F_z = 0.93 \text{ V} \cdot \text{\AA}^{-1}$ 的电场, 从 *trans*-TTDA→*cis*-TTDA 的 N1 反转, N2 反转和旋转路径的异构化反应能垒分别为 30.2, *na* 和 16.6 kcal/mol (*na* 表示不存在). 随着电场强度增加, 共轭作用增强(见

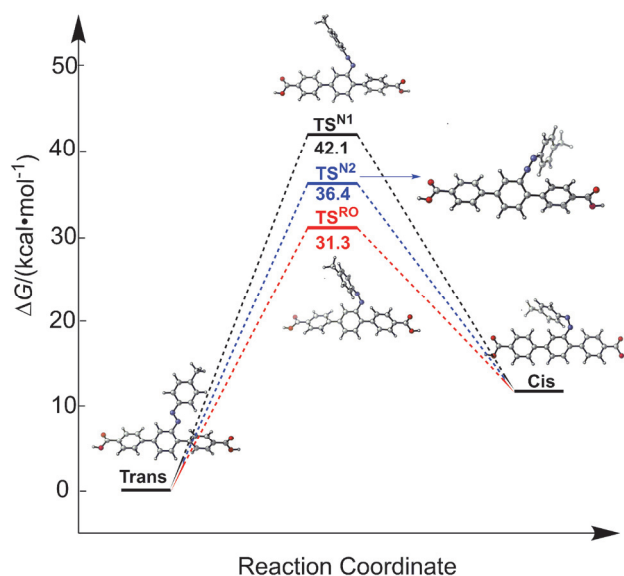


图3 在沿碳链方向电场强度为 $F_z = 0.00 \text{ V} \cdot \text{\AA}^{-1}$ 时 TTDA 分子 N1, N2 反转和旋转异构化能垒图

Figure 3 The free energy profiles of N1 and N2 inversion and rotational isomerization of TTDA molecules under the electric field intensity $F_z = 0.00 \text{ V} \cdot \text{\AA}^{-1}$ along the C¹—C² direction

Supporting Information (SI)中图 S3), 进一步提升了双自由基的稳定性, 在电场强度增加到一定值时, N2 反转过渡态和旋转过渡态构型相似(见 SI 中图 S2), 因此更容易形成双自由基的旋转过渡态. N1 反转异构化能垒降低了 11.9 kcal/mol, 旋转路径的异构化反应能垒降低了 14.7 kcal/mol, 为最优势路径. 沿着 C¹→C² 方向加入 $F_z = -0.93 \text{ V} \cdot \text{\AA}^{-1}$ 的反向电场, N1 反转, N2 反转和旋转路

径的异构化反应能垒分别为 18.8, *na* 和 13.4 kcal/mol. 旋转路径仍然为最优势路径. 上述计算结果表明, 沿碳链方向加入电场可以有效降低 TTDA 偶氮苯衍生物分子的异构化反应能垒, 旋转路径为该电场下的异构化反应的主要路径(见图 3).

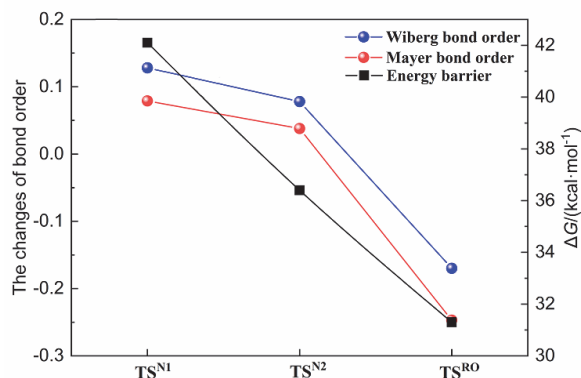


图4 沿碳链方向电场强度为 $F_z=0.00 \text{ V}\cdot\text{\AA}^{-1}$ 时 TTDA 分子 N1, N2 反转和旋转异构化能垒及对应过渡态中 $\text{N}^1\text{--N}^2$ 键的 Mayer 及 Wiberg 键级示意图

Figure 4 The relationship between the changes of Mayer and Wiberg bond order of transitional states and free energy barriers of N1 and N2 inversion and rotational isomerization of TTDA under $F_z=0.00 \text{ V}\cdot\text{\AA}^{-1}$ along the $\text{C}^1\text{--C}^2$ direction

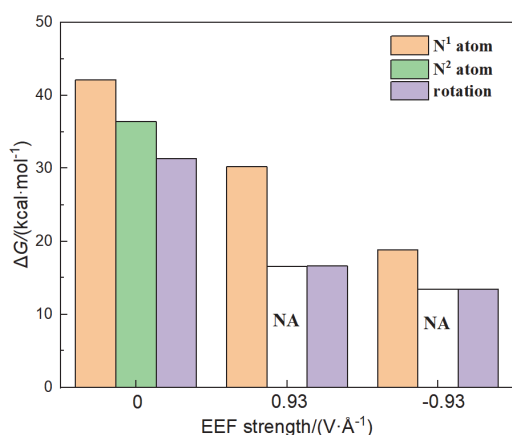


图5 沿碳链方向 $F_z=0.00, 0.93$ 和 $-0.93 \text{ V}\cdot\text{\AA}^{-1}$ 的电场强度下时 TTDA 分子 N1, N2 反转和旋转异构化能垒图

Figure 5 The free energy profiles of N1 and N2 inversion and rotational isomerization of TTDA molecules under $F_z=0.00, 0.93$ and $-0.93 \text{ V}\cdot\text{\AA}^{-1}$ along the $\text{C}^1\text{--C}^2$ direction

对 $F_z=0.00 \text{ V}\cdot\text{\AA}^{-1}$, $0.93 \text{ V}\cdot\text{\AA}^{-1}$ 和 $-0.93 \text{ V}\cdot\text{\AA}^{-1}$ 的 *trans*-TTDA 的前线分子轨道分析指出, 如图 6 所示, 加入电场后, *trans*-TTDA 分子中电子发生了明显的转移, π 轨道被极化 HOMO-LUMO 的能级差明显减小, 这也说明加入电场 TTDA 分子反式构型更容易转化为顺式构型^[32]. 加入沿 z 轴正向电场, 因高斯电场方向与正电荷移动的方向一致, 因此 HOMO 轨道中电子向左边富集, 加入沿 z 轴反向电场, HOMO 轨道中电子向右边富集.

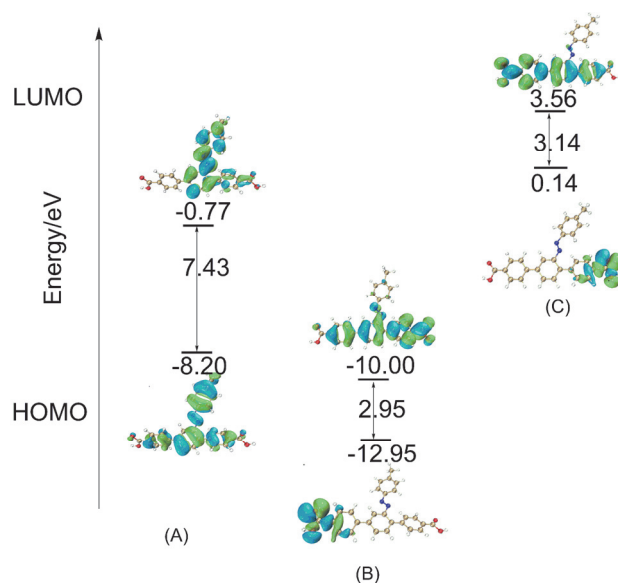


图6 沿碳链方向(A) $F_z=0.00 \text{ V}\cdot\text{\AA}^{-1}$, (B) $F_z=0.93 \text{ V}\cdot\text{\AA}^{-1}$ 和(C) $F_z=-0.93 \text{ V}\cdot\text{\AA}^{-1}$ 的电场下 *trans*-TTDA 分子前线分子轨道能图

Figure 6 Frontier molecular orbitals of *trans*-TTDA under $F_z=0.00$ (A), 0.93 (B) and $-0.93 \text{ V}\cdot\text{\AA}^{-1}$ (C) along the $\text{C}^1\text{--C}^2$ direction

2.1.2 不同电场强度下 TTDA 分子异构化过程

为了研究电场对偶氮苯衍生物 TTDA 分子异构化过程的影响, 我们分别在 z 轴(以 $\text{C}^1\rightarrow\text{C}^2$ 方向为 z 轴正方向)正反方向加入电场强度为 0.26, 0.41, 0.62, 0.77 和 $0.93 \text{ V}\cdot\text{\AA}^{-1}$ 的定向电场. 如图 7 所示, *trans*-TTDA $\rightarrow$ *cis*-TTDA 中随着电场强度的增加, TTDA 异构化能垒逐渐降低, *trans*-TTDA 分子 HOMO-LUMO 分子能隙也逐渐降低(见图 8). LUMO 轨道具有较强的电子亲和力, 随着电场强度增加, LUMO 轨道能量绝对值逐渐增加, 说明电场强度越大, 极化率越高(见 SI 中图 S4). N1 反转异构化反应能垒逐渐降低, 从 42.1 kcal/mol 降低到 30.2 kcal/mol, N2 反转异构化反应能垒基本不变, $\text{N}^1=\text{N}^2$ 旋转异构化反应能垒逐渐降低, 从 31.3 kcal/mol 降低到 16.6 kcal/mol, 为最优势路径. 沿着 $\text{C}^1\rightarrow\text{C}^2$ 方向加入反向电场, 当 $0.00 \text{ V}\cdot\text{\AA}^{-1} \geq F_z \geq -0.41 \text{ V}\cdot\text{\AA}^{-1}$ 时, N1 反转异构化反应能垒逐渐升高, 从 42.1 kcal/mol 升高到 46.7 kcal/mol, 升高了约 4.0 kcal/mol. 当 $-0.008 \text{ V}\cdot\text{\AA}^{-1} \geq F_z \geq -0.93 \text{ V}\cdot\text{\AA}^{-1}$ 时, N1 反转异构化反应能垒逐渐降低, 从 46.7 kcal/mol 降低到 18.8 kcal/mol, N2 反转和旋转能垒都是逐渐降低, 且旋转路径为最优势路径(见图 7).

偶氮苯分子异构中, 大多数情况下 N2 反转能垒小于 N1 反转. 对不同电场强度下 TTDA 偶氮苯衍生物的 N^1 和 N^2 两个原子 APT (atomic polar tensors) 电荷进行分析, 当 $-0.93 \text{ V}\cdot\text{\AA}^{-1} \leq F_z < 0.62 \text{ V}\cdot\text{\AA}^{-1}$ 时, 由于 N^2 原子电荷负电性明显强于 N^1 原子, 吸电子能力增大, 使得与 N^2 相连的苯环电子云密度减小, 有助于发生 N2 反转. 在 $F_z=0.62 \text{ V}\cdot\text{\AA}^{-1}$ 时, N^1 与 N^2 上电荷负电性基本

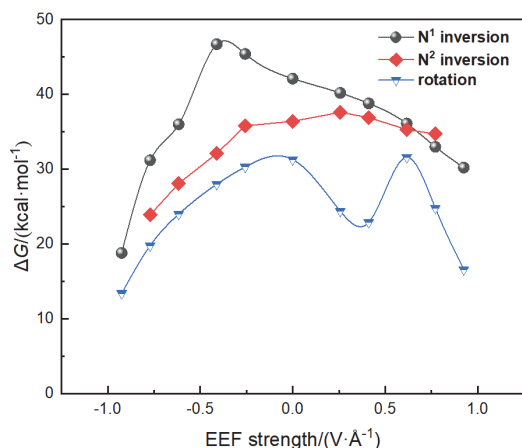


图7 沿碳链方向不同电场强度下 TTDA 过渡态分子 N1, N2 反转和旋转异构化反应自由能垒变化图

Figure 7 The change of free energy barriers of N1 inversion, N2 inversion and rotational isomerization of TTDA under different electric field intensities along the C¹—C² direction

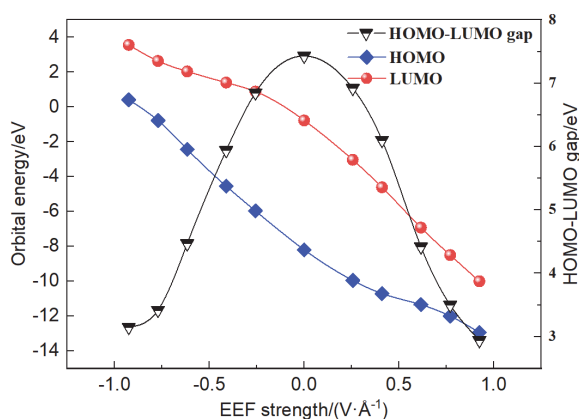


图8 沿碳链方向不同电场强度下 *trans*-TTDA 分子的 HOMO, LUMO 轨道能量和 HOMO-LUMO 能隙的变化示意图

Figure 8 The changes of orbital energies of HOMO, LUMO and HOMO-LUMO gap of *trans*-TTDA under different electric field intensities along the C¹—C² direction

相同, N1 和 N2 反转能垒近似相同, 当 $F_z \geq 0.62 \text{ V} \cdot \text{\AA}^{-1}$ 时, N¹ 原子电荷负电性强于 N², 使得与 N¹ 相连的苯环电子云密度减小, N1 反转能垒低于 N2 反转. 也就是说, 在反转路径中, 采用 N=N 双键中具有较小的原子电荷的 N 原子反转路径的异构化能垒较低(见图 9). 与反转路径相比, 旋转路径为 TTDA 异构化反应路径中的最优路径, 相比于电子转移, N=N 双键旋转得到旋转过渡态具有较小空间位阻, 能垒最低, 同时也说明在侧链加电场空间位阻效应大于电子转移效应.

2.2 沿反应轴加入电场 TTDA 的异构化过程

沿反应轴加入定向电场, 也会促进化学反应过程^[28]. 通过与原子、分子和复杂物质相互作用, 外部电场(EEF)产生了一系列的现象. EEF 影响分子光谱学(例如 Stark 效应)^[34], 促进电子转移和氧化还原反应^[35-36]. 改变分子的几何形状^[31], 影响键和键的相互作用.

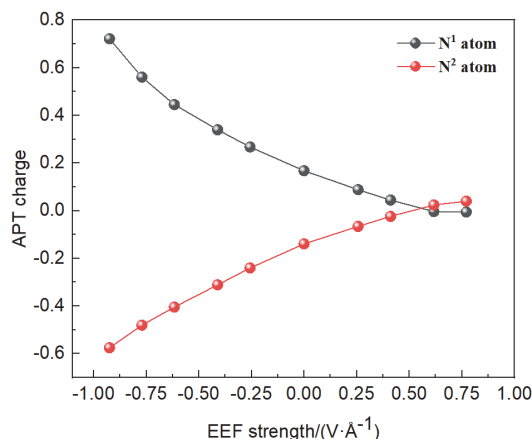


图9 沿碳链方向不同电场强度下 TTDA 过渡态分子 N¹ 和 N² 原子的 APT 电荷

Figure 9 APT charges of N¹ and N² atoms of transition states of TTDA isomerization under different electric field intensities along the C¹—C² direction

计算结果表明, 在不加电场时, N1 反转能垒较 N2 高. N1 反转能垒为 42.1 kcal/mol, N2 反转能垒为 36.4 kcal/mol, 旋转路径能垒 31.3 kcal/mol, 为最优势路径. 加入沿 z 轴的正向电场(以 N²→N¹ 方向为 z 轴正方向), 当 $-0.93 \text{ V} \cdot \text{\AA}^{-1} \leq F_z \leq 0.26 \text{ V} \cdot \text{\AA}^{-1}$ 时, N2 反转能垒小于 N1 反转, 当 $F_z > 0.26 \text{ V} \cdot \text{\AA}^{-1}$ 时, N2 反转能垒大于 N1 反转且 N2 反转能垒由于两个苯环的 π - π 堆积效应能垒基本保持在 37.0 kcal/mol 左右(见 SI 中图 S7). 当 $-0.93 \text{ V} \cdot \text{\AA}^{-1} < F_z \leq -0.62 \text{ V} \cdot \text{\AA}^{-1}$ 时, N2 反转为优势路径. 当 $-0.62 \text{ V} \cdot \text{\AA}^{-1} < F_z \leq 0.62 \text{ V} \cdot \text{\AA}^{-1}$ 时, 旋转为反应优势路径(如图 10), 立体效应大于电子效应. 当 $F_z \geq 0.93 \text{ V} \cdot \text{\AA}^{-1}$ 时, N1 反转与旋转过渡态构型相似(详见 SI 中图 S5), 电场强度越大, 双自由基效应越强, 因此, 在该电场下 TTDA 异构仅存在旋转过渡态. 对不同电场强度下 *trans*-TTDA 分子 APT 电荷进行研究, 如图 11 所示, 当 $F_z > 0.26 \text{ V} \cdot \text{\AA}^{-1}$ 时, N¹ 原子 APT 电荷值越来越小, N¹ 吸电子能力越来越大, 使得与 N¹ 相连的苯环电子云密度减小, 有助于发生 N1 反转. 当 $-0.93 \text{ V} \cdot \text{\AA}^{-1} \leq F_z \leq 0.26 \text{ V} \cdot \text{\AA}^{-1}$ 时, N² 原子电荷负电性越来越大且明显强于 N¹, 吸电子能力增大, 使得与 N² 相连的苯环电子云密度减小, N2 反转优于 N1 反转. 当 $-0.93 \text{ V} \cdot \text{\AA}^{-1} \leq F_z < -0.41 \text{ V} \cdot \text{\AA}^{-1}$ 时, N² 原子 APT 负电性远远强于 N¹, 电子效应占主导, N2 反转为反应优势路径. 当 $F_z \leq -1.03 \text{ V} \cdot \text{\AA}^{-1}$ 时, *cis*-TTDA 分子中的三联苯基发生了变形. 随着电场强度增加, 分子极化率越来越大, 电场极大促进电子转移, 改变分子的几何形状, 影响键和键的相互作用. 分子轨道也发生了极大变化(详见 SI 中图 S8).

2.3 电场对 TTDA 分子稳定性的影响

沿着碳链 z 轴正反方向(以 C¹→C² 方向为 z 轴正方向)分别加入电场, 其能量差及二面角 $\angle \text{C}^3\text{N}^1\text{N}^2\text{C}^4$ 随电

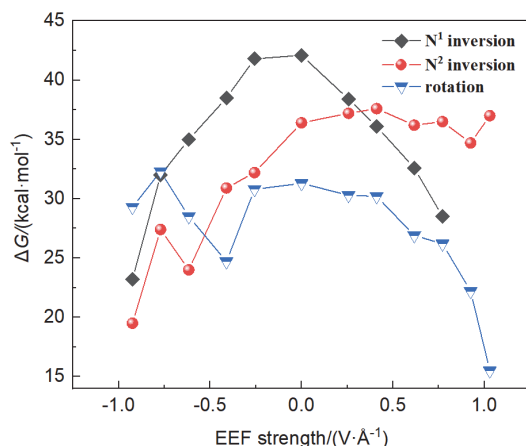


图 10 沿反应轴方向不同电场强度下 TTDA 过渡态分子 N1 或 N2 反转和旋转异构化能垒图

Figure 10 The energy barrier diagrams of N1 and N2 inversion and rotational isomerization of TTDA molecules under different electric field intensities along the N²—N¹ direction

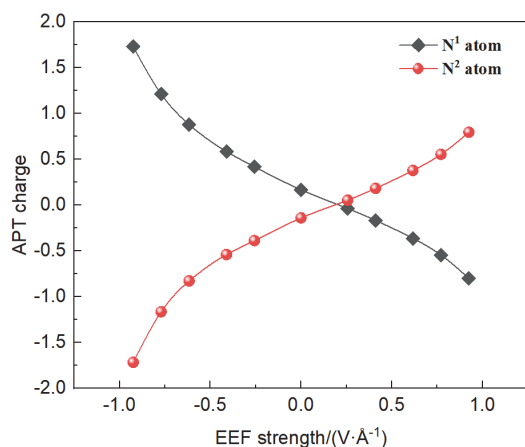


图 11 沿反应轴方向不同电场强度下 *trans*-TTDA 分子 N¹ 和 N² 原子的 APT 电荷变化图

Figure 11 APT charges of N¹ and N² atoms of *trans*-TTDA transition state molecules under different electric field intensities along the N²—N¹ direction

场强度的变化如图 12 所示, 电场强度沿 z 轴正方向增加时, 顺式结构与反式结构的能量差越来越小, 说明顺式结构越来越稳定, 沿着 z 轴反方向电场强度逐渐增强, 顺式结构与反式结构的能量差越来越大, 说明反式结构越来越稳定. 这与实验结果吻合^[33].

沿着键轴 z 轴正反方向(以 N²→N¹ 方向为 z 轴正方向)分别加入电场, 其能量差及二面角 $\angle C^3N^1N^2C^4$ 随电场强度的变化如图 13 所示, 当 $-0.93 \text{ V}\cdot\text{\AA}^{-1} \leq F_z \leq 1.13 \text{ V}\cdot\text{\AA}^{-1}$ 时, *trans*-TTDA 分子能量低于 *cis*-TTDA, 因此 *trans*-TTDA 分子比 *cis*-TTDA 稳定. 当 $F_z = -1.03 \text{ V}\cdot\text{\AA}^{-1}$ 时, 优化的稳定的 *cis*-TTDA 分子结构发生变化, 二面角 $\angle C^3N^1N^2C^4$ 发生旋转变到 -98.6° , 与旋转异构的过渡态结构类似. 当 $F_z \leq -1.03 \text{ V}\cdot\text{\AA}^{-1}$ 时, TTDA 结构发生变形. 因此, 电场强度到一定值, 会使 TTDA 分子失去分子开关的作用.

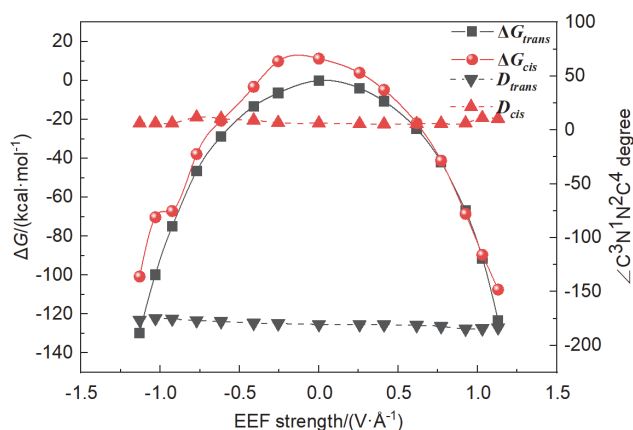


图 12 沿碳链方向不同电场对反式、顺式 TTDA 分子能量和二面角 $\angle C^3N^1N^2C^4$ 的影响(以 $F_z = 0.00 \text{ V}\cdot\text{\AA}^{-1}$ 下反式 TTDA 分子能量为零点)

Figure 12 The changes of free energies and $\angle C^3N^1N^2C^4$ dihedral angles of *trans*-TTDA and *cis*-TTDA under different electric field intensities along C¹—C² direction relative to that of *trans*-TTDA under $F_z = 0.00 \text{ V}\cdot\text{\AA}^{-1}$

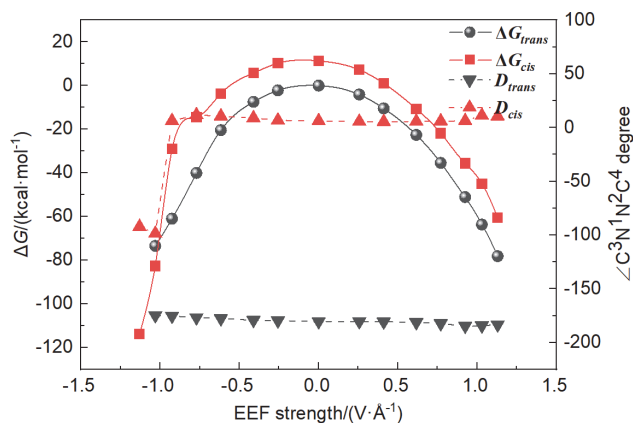


图 13 沿键轴方向不同电场对反式、顺式 TTDA 分子能量和二面角 $\angle C^3N^1N^2C^4$ 的影响(以 $F_z = 0.00 \text{ V}\cdot\text{\AA}^{-1}$ 下反式 TTDA 分子能量为零点)

Figure 13 The changes of free energies and $\angle C^3N^1N^2C^4$ dihedral angles of *trans*-TTDA and *cis*-TTDA under different electric field intensities along N²—N¹ direction relative to that of *trans*-TTDA under $F_z = 0.00 \text{ V}\cdot\text{\AA}^{-1}$

3 结论

在 $\omega B97X-D/6-311g(d,p)$ 水平下, 本工作对电场作用下单分子器件偶氮苯衍生物 TTDA 分子的异构化机理进行了系统的理论研究. TTDA 异构化过程存在 N1 反转, N2 反转和绕 N¹=N² 键旋转等三种异构化路径. 在没有电场作用下三条可能路径的异构化反应自由能垒分别为 42.1, 36.4 和 31.3 kcal/mol. 计算结果表明, 加入电场后, *trans*-TTDA 分子中电子发生了明显的转移, π 轨道被极化 HOMO-LUMO 的能级差明显减小, 这也说明加入电场 TTDA 分子反式构型更容易转化为顺式构型. 沿碳链 C¹→C² 方向加入电场(以 C¹→C² 方向为 z 轴正方向), 因高斯电场方向与正电荷移动的方向一致,

因此HOMO轨道中电子向左边富集,加入沿 z 轴反向电场,HOMO轨道中电子向右边富集.且旋转路径为反应最优路径,这与旋转过渡态具有较小的空间位阻有关,立体效应大于电子效应.沿反应轴 $N^2 \rightarrow N^1$ 方向加入电场(以 $N^2 \rightarrow N^1$ 方向为 z 轴正方向),当 $-0.93 \text{ V} \cdot \text{\AA}^{-1} \leq F_z \leq -0.62 \text{ V} \cdot \text{\AA}^{-1}$ 时, N_2 反转为优势路径,电子效应大于立体效应;当 $-0.62 \text{ V} \cdot \text{\AA}^{-1} < F_z \leq 0.10 \text{ V} \cdot \text{\AA}^{-1}$ 时,旋转为优势路径,立体效应大于电子效应.当 $-0.93 \text{ V} \cdot \text{\AA}^{-1} \leq F_z \leq -0.62 \text{ V} \cdot \text{\AA}^{-1}$ 时, N_2 原子电荷负电性越大,吸电子能力增强,与 N^2 原子相连的苯环电子云密度减小,有助于发生 N_2 反转.本工作通过对电场作用下TTDA偶氮苯衍生物异构化机理的研究,明晰TTDA分子器件的作用机理,为新型偶氮苯分子器件的设计提供了新的思路.

4 计算方法

本工作所有的计算都是使用 Gaussian 09 软件包^[37]进行的,加入电场时,优化的结构容易出现虚频以及自洽场较难收敛,因此,选择在 $\omega B97X-D/6-311G(d,p)$ 级别下^[38]对所有的稳定点进行优化.该泛函在相关研究中已被使用^[32].考虑到过渡态可能存在的双自由基性质,优化过渡态结构时使用开壳层在 $u\omega B97X-D/6-311g(d,p)$ 级别下计算并验证了其波函数的稳定性.在本工作中描述的所有驻点能量均为 298.15 K 下计算得出的吉布斯自由能.在相同理论水平上计算振动频率确认了所有的稳定点均无虚频,全部过渡态有且仅有一个负本征值.通过内禀反应坐标(IRC)分析,证实了过渡态可以很好地与左右中间体连接^[39].使用 Multiwfn 软件进行轨道分析^[40],文中呈现分子结构所用的软件是 CYLView 和 VMD^[41-42].在高斯程序中,通过“field”关键字应用 EEF.注意到高斯电场的符号约定与一般的物理定义相反.在整篇文章中,遵循 EEF 方向的一般物理惯例^[32].在这篇文章中,本工作用原子单位表示电场强度, $1 \text{ a.u.} = 51.42 \text{ V} \cdot \text{\AA}^{-1}$.

References

- [1] Helal, W.; Bories, B.; Evangelisti, S.; Leininger, T.; Maynau, D. *Computational Science and Its Applications*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2006, pp. 744-751.
- [2] Xiang, D.; Wang, X.; Jia, C.; Lee, T.; Guo, X. *Chem. Rev.* 2016, 116, 4318.
- [3] Jia, C.; Migliore, A.; Xin, N.; Huang, S.; Wang, J.; Yang, Q.; Wang, S.; Chen, H.; Wang, D.; Feng, B. *Science* 2016, 352, 1443.
- [4] Zhang, J. L.; Zhong, J. Q.; Lin, J. D.; Hu, W. P.; Wu, K.; Xu, G. Q.; Wee, A. T.; Chen, W. *Chem. Soc. Rev.* 2015, 44, 2998.
- [5] Jia, C.; Migliore, A.; Xin, N.; Huang, S.; Guo, X. *Science* 2016, 352, 1443.
- [6] Atesci, H.; Kaliginedi, V.; Celis Gil, J. A.; Ozawa, H.; Thijssen, J. M.; Broekmann, P.; Haga, M.-A.; van der Molen, S. J. *Nat. Nanotechnol.* 2018, 13, 117.
- [7] Perrin, M. L.; Burzuri, E.; zant, H. *Chem. Soc. Rev.* 2015, 44, 902.
- [8] Song, H.; Kim, Y.; Jang, Y. H.; Jeong, H.; Reed, M. A.; Lee, T. *Nature* 2009, 462, 1039.
- [9] Quek, S. Y.; Kamenetska, M.; Steigerwald, M. L.; Choi, H. J.; Louie, S. G.; Hybertsen, M. S.; Neaton, J. B.; Venkataraman, L. *Nat. Nanotechnol.* 2009, 4, 230.
- [10] Perrin, M. L.; Verzijl, C. J. O.; Martin, C. A.; Shaikh, A. J.; Eelkema, R.; van Esch, J. H.; van Ruitenbeek, J. M.; Thijssen, J. M.; van der zant, H. S. J.; Dulić, D. *Nat. Nanotechnol.* 2013, 8, 282.
- [11] Su, T. A.; Li, H.; Steigerwald, M. L.; Venkataraman, L.; Nuckolls, C. *Nat. Chem.* 2015, 7, 215.
- [12] Kim, Y.; Jeong, W.; Kim, K.; Lee, W.; Reddy, P. *Nat. Nanotechnol.* 2014, 9, 881.
- [13] Reddy, P.; Jang, S.-Y.; Segalman Rachel, A.; Majumdar, A. *Science* 2007, 315, 1568.
- [14] Reecht, G.; Scheurer, F.; Speisser, V.; Dappe, Y. J.; Mathevet, F.; Schull, G. *Phys. Rev. Lett.* 2014, 112, 047403.
- [15] Reecht, G.; Scheurer, F.; Speisser, V.; Dappe, Y. J.; Mathevet, F.; Schull, G. *Phys. Rev. Lett.* 2014, 112, 047403.
- [16] Thiele, S.; Balestro, F.; Ballou, R.; Klyatskaya, S.; Ruben, M.; Wernsdorfer, W. *Science* 2014, 344, 1135.
- [17] Natterer, F. D.; Yang, K.; Paul, W.; Willke, P.; Choi, T.; Greber, T.; Heinrich, A. J.; Lutz, C. P. *Nature* 2017, 543, 226.
- [18] Liu, Z.; Ren, S.; Guo, X. *Molecular-Scale Electronics* 2019, 173.
- [19] Yin, X.; Zang, Y.; Zhu, L.; Low, J. Z.; Liu, Z. F.; Cui, J.; Neaton, J. B.; Venkataraman, L.; Campos, L. M. *Sci. Adv.* 2017, 3, eaao2615.
- [20] Liu, X.; Qin, L.; Zhan, Y.; Chen, M.; Yu, Y. *Acta Chim. Sinica* 2020, 78, 478 (in Chinese). (刘晓璐, 秦朗, 詹媛媛, 陈萌, 俞燕蕾, 化学学报, 2020, 78, 478.)
- [21] Wang, C.; Li, B.; Wang, C.; Wu, B. *Acta Chim. Sinica* 2022, 80, 101 (in Chinese). (王冲, 李宝林, 王春儒, 吴波, 化学学报, 2022, 80, 101.)
- [22] Zhai, Y.; Xu, W.; Meng, X.; Hou, H. *Acta Chim. Sinica* 2020, 78, 256 (in Chinese). (翟亚丽, 许文娟, 孟祥茹, 侯红卫, 化学学报, 2020, 78, 256.)
- [23] Isac, D. L.; Airinei, A.; Homocianu, M.; Fifer, N.; Cojocaru, C.; Hulubei, C. *J. Photoch. Photobio. A* 2020, 390, 112300.
- [24] Sun, J.; Wu, Q.; Weng, W.; Liu, X.; Tan, P.; Sun, L. *Acta Chim. Sinica* 2020, 78, 1082 (in Chinese). (孙静, 吴仇, 翁文强, 刘晓勤, 谈朋, 孙林兵, 化学学报, 2020, 78, 1082.)
- [25] Zang, Y.; Zou, Q.; Fu, T.; Ng, F.; Fowler, B.; Yang, J.; Li, H.; Steigerwald, M. L.; Nuckolls, C.; Venkataraman, L. *Nat. Commun.* 2019, 10, 4482.
- [26] Huang, X.; Tang, C.; Li, J.; Chen, L.-C.; Zheng, J.; Zhang, P.; Le, J.; Li, R.; Li, X.; Liu, J.; Yang, Y.; Shi, J.; Chen, Z.; Bai, M.; Zhang, H.-L.; Xia, H.; Cheng, J.; Tian, Z.-Q.; Hong, W. *Sci. Adv.* 2019, 5, eaaw3072.
- [27] Dutta, B. J.; Bhattacharyya, P. K. *Int. J. Quantum Chem.* 2015, 115, 1459.
- [28] Shaik, S.; Ramanan, R.; Danovich, D.; Mandal, D. *Chem. Soc. Rev.* 2018, 47, 5125.
- [29] Avdic, I.; Kempfer-Robertson, E. M.; Thompson, L. M. *J. Phys. Chem. A* 2021, 125, 8238.
- [30] Yogitha, S. N.; Kumar, B.; Raghavendra; Imranpasha; Gupta, S. K. *Mater. Sci. Eng. B* 2021, 267, 115094.
- [31] Alemani, M.; Peters, M. V.; Hecht, S.; Rieder, K.-H.; Moresco, F.; Grill, L. *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 14446.
- [32] Lu, T.; Chen, Q. *ChemPhysChem* 2021, 22, 386.
- [33] Meng, L.; Xin, N.; Hu, C.; Wang, J.; Gui, B.; Shi, J.; Wang, C.; Shen, C.; Zhang, G.; Guo, H.; Meng, S.; Guo, X. *Nat. Commun.* 2019, 10, 1450.
- [34] Stark, J. *Nature* 1913, 92, 401.
- [35] Fried, S. D.; Boxer, S. G. *Annu. Rev. Biochem.* 2017, 86, 387.
- [36] Murgida, D. H.; Hildebrandt, P. *Acc. Chem. Res.* 2004, 37, 854.
- [37] Bruot, C.; Hihath, J.; Tao, N. *Nat. Nanotechnol.* 2012, 7, 35.
- [38] Chai, J.-D.; Head-Gordon, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2008, 10, 6615.
- [39] Hratchian, H. P.; Schlegel, H. B. *J. Chem. Phys.* 2004, 120, 9918.
- [40] Lu, T.; Chen, F. *J. Comput. Chem.* 2012, 33, 580.
- [41] Legault, C. Y. *CYLview*, 1.0b, Université de Sherbrooke, 2009, <http://www.cylview.org>.
- [42] Humphrey, W.; Dalke, A.; Schulten, K. *J. Mol. Graph. Model.* 1996, 14, 33.

(Cheng, B.)