

## 二苯基-2-吡啶啉等分子内电子转移的研究\*

郭建新 张启元

(中国科学院化学研究所, 分子动态与稳态结构国家重点实验室, 北京 100080)

**摘要** 对 2-吡啶啉、二苯基-2-吡啶啉及其硝基取代衍生物的基态和第一单重激发态的分子构型及电子结构进行了计算. 结果表明, 基态时由于  $N_1$  原子上孤对电子的存在使吡啶啉母体环上诸原子不在同一个平面上, 1 位和 3 位取代苯环与母体环非共平面; 激发态时, 1, *o*-DPP 的 1 位苯环和 3, *o*-DPP 的 3 位苯环分别与母体环互相垂直, 其余分子在激发态时取代苯环与母体环均接近于共平面. 电子受激发时, 从  $N_1$  原子转移到苯环上. 对于 1, *o*-DPP 和 3, *o*-DPP, 弛豫后电子不发生再转移. 对于其它体系, 弛豫后电子再转移到  $N_2-C_3$  之间.

**关键词:** 2-吡啶啉类化合物, 电子转移, 分子构象, 最低单重激发态

光致电子转移是许多重要化学反应的原初过程, 因而对它的研究是当前最为活跃的研究领域之一<sup>[1]</sup>. 吡啶啉类化合物在光激发下可发生分子内电荷转移并发出较强的荧光, 是一种良好的荧光增白剂, 还是静电复印中一种良好的光导材料, 因而受到许多研究者的注意. 但目前对于其分子内光致电子转移机理尚不十分清楚<sup>[2-9]</sup>. 有文献认为, 该类化合物之所以能发出较强的荧光, 是由于其分子内存在共平面的“芳基-C=N-N-芳基”电荷转移发色团<sup>[2-3]</sup>, 但近来又有“扭曲单键结构发光”的观点<sup>[4]</sup>. Morley 等人用 CNDOVSB 方法研究了 2-吡啶啉类化合物基态和激发态的电荷分布, 在他们的计算中将分子视为共平面构型<sup>[5]</sup>. 吴世康等对二苯基-2-吡啶啉类化合物的吸收光谱及荧光光谱行为以及硝基等取代基团的影响进行了许多研究, 认为该系列化合物的发光态应是苯环平面与 2-吡啶啉平面相互扭曲的构型<sup>[7]</sup>. 可见, 进一步研究清楚 2-吡啶啉类化合物的光致电子转移及构象变化在理论以及分子设计方面都具有重要意义.

本文对 2-吡啶啉 (PZL)、1,3-二苯基-2-吡啶啉 (DPP) 以及硝基在 1 位苯环上处于对位 (1, *p*-DPP)、间位 (1, *m*-DPP) 和邻位 (1, *o*-DPP) 取代时的 DPP 衍生物进行了量子化学计算, 对硝基在 3 位苯环上取代的情况也作了对照研究. 首先研究在基态和最低单重激发态情况下的分子构象, 然后通过分子轨道 (MO) 进行分析, 了解电子转移及弛豫过程.

## 1 计算方法

考虑到研究体系较大, 在计算中我们使用了 MOPAC 软件包<sup>[10,11]</sup>中的 AM1<sup>[12]</sup>哈密顿. 初始的二苯基-2-吡啶啉 (如图 1) 的几何参数来自于晶体结构数据<sup>[6]</sup>; 对于 PZL 则用 H 替代 1, 3 位的两个苯基; 取代硝基采用标准的键长、键角. 对所有体系基态和单重激发态 ( $S_1$ ) 的结构均进行了全优化的计算. 最大优化参数为 93 个. 优化采用 Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) 方法<sup>[13-16]</sup>或 Eigenvector Following (EF) 方法<sup>[17]</sup>.

1996-02-22 收到初稿, 1996-04-20 收到修改稿. 联系人: 张启元 \* 国家自然科学基金资助项目

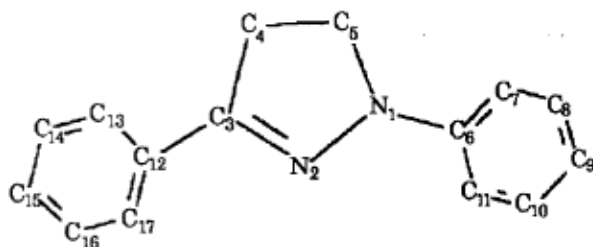


图 1 二苯基-2-吡唑啉分子示意图

Fig.1 The scheme of diphenyl-2-pyrazoline molecule

## 2 结果与讨论

### 2.1 基态与第一激发单重态的分子结构

DPP 基态的主要结构参数的计算结果列于表 1 中. 作为对比, 晶体结构数据也在表 1 中同时给出. 由于晶体场的作用, 两者略微有一点差别. 在 2-吡唑啉环上,  $C_5-C_4-C_3-N_2$  原子间的二面角是  $-0.63^\circ$ ,  $N_1-N_2-C_3-C_4$  原子间的二面角为  $4.38^\circ$ , 表明母体环上的原子基本上在同一个平面内, 但由于  $N_1$  上孤对电子的影响使  $N_1$  略偏离母体平面. 而两个取代苯环与 PZL 母体环并非在同一平面内.  $N_1-C_6$  键向上翘 (其二面角  $C_6-N_1-N_2-C_3$  为  $-146.6^\circ$ ), 其程度超过  $C_3-C_{12}$  键向下翘 (二面角  $C_{12}-C_3-N_2-N_1$  为  $-174.1^\circ$ ) 此外, 1 位苯环沿  $C_6-N_1$  键轴发生扭曲, 二面角  $C_7-C_6-N_1-N_2$  为  $172.0^\circ$ ; 3 位苯环沿  $C_3-C_{12}$  键轴发生扭曲, 二面角  $C_{13}-C_{12}-C_3-N_2$  为  $-173.8^\circ$  二者相近.

表 1 二苯基-2-吡唑啉的结构数据 (基态)

Table 1 The structural data of diphenyl-2-pyrazolin (ground state)

Bond Length(angstrom)		Bond Angle (degree)		Dihedral (degree)	
$N_1-N_2$	1.361(1.336) <sup>a)</sup>	$C_3-N_2-N_1$	110.8(109.4)	$C_4-C_3-N_2-N_1$	4.4
$C_3-N_2$	1.325(1.333)	$C_4-C_3-N_2$	112.7(112.6)	$C_5-C_4-C_3-N_2$	-0.6
$C_4-C_3$	1.526(1.488)	$C_5-C_4-C_3$	101.1(102.4)	$C_6-N_1-N_2-C_3$	-146.6
$C_5-C_4$	1.544(1.521)	$C_6-N_1-N_2$	119.8(121.0)	$C_7-C_6-N_1-N_2$	172.0
$C_6-N_1$	1.428(1.432)	$C_{12}-C_3-N_2$	125.7(120.7)	$C_{12}-C_3-N_2-N_1$	-174.1
$C_{12}-C_3$	1.455(1.408)			$C_{13}-C_{12}-C_3-N_2$	-173.8

a) The data in parentheses are the experimental values from ref.6.

因为这里主要讨论的是 2-吡唑啉类化合物的扭曲情况, 我们仅把计算得到的二面角列于表 2 中. 对于基态, 在所有计算体系中, PZL 母体环的构型与 DPP 中的母体环的情况类似:  $N_1$  略偏离其余四个原子所在的平面,  $N_1-N_2-C_3-C_4$  二面角大约在  $5.0 \pm 1.5^\circ$  范围, 而  $C_5-C_4-C_3-N_2$  四个原子则更接近于共平面.  $C_6-N_1-N_2-C_3$  的二面角大约在  $148.0 \pm 3.5^\circ$  左右, 而  $C_{12}-C_3-N_2-N_1$  大约为  $174.5 \pm 1.2^\circ$ .

硝基在 1 位及 3 位苯环的邻位取代时 (1, *o*-DPP 和 3, *o*-DPP), 在基态下, 取代苯环与母体环之间沿键轴有很大的扭曲, 与在间位和对位取代的情况都不相同. 对于 1, *o*-DPP, 二面角  $C_7-C_6-N_1-N_2$  为  $46.1^\circ$ ; 而在 3, *o*-DPP 中, 3 位苯环垂直于母体环, 二面角  $C_{13}-C_{12}-C_3-N_2$  为  $90.1^\circ$ . 这进一步表明,  $N_1$  上孤对电子对 1 位苯环的影响引起了二者二面角的差异.

表 2 2-吡唑啉及其衍生物基态和激发态一些二面角的优化结果

Table 2 The optimized results of some dihedral angle in 2-pyrazoline and its deviates for ground state and excited state

	The Dihedral Angle <sup>a)</sup>					
	$D_{4-3-2-1}$	$D_{5-4-3-2}$	$D_{6-1-2-3}$	$D_{7-6-1-2}$	$D_{12-3-2-1}$	$D_{13-12-3-2}$
PZL	4.3 (-0.2)	-0.1 (0.0)				
DPP	4.4 (-6.3)	-0.6 (5.7)	-146.6 (-162.4)	172.0 (175.1)	-174.1 (171.0)	-173.8 (173.2)
1, <i>p</i> -DPP	3.7 (0.0)	-0.3 (-0.0)	-151.2 (-180.0)	170.4 (180.0)	-175.1 (-179.9)	-174.7 (-179.9)
1, <i>m</i> -DPP	4.3 (-0.1)	-0.4 (0.1)	-147.3 (-179.9)	169.8 (-180.0)	-174.2 (179.9)	-172.9 (179.9)
1, <i>o</i> -DPP	6.2 (0.9)	-1.0 (3.1)	-144.4 (177.1)	46.1 (89.0)	-172.9 (177.2)	-174.9 (171.0)
3, <i>p</i> -DPP	4.4 (-0.3)	-0.7 (0.2)	-149.5 (-178.7)	173.0 (179.7)	-174.1 (179.8)	-173.7 (179.6)
3, <i>m</i> -DPP	4.5 (5.5)	-0.7 (-4.5)	-148.2 (161.7)	172.7 (-175.7)	-174.0 (-172.6)	-173.7 (-172.9)
3, <i>o</i> -DPP	3.4 (0.0)	0.2 (-1.0)	-147.8 (176.7)	171.2 (178.2)	-175.5 (179.9)	90.1 (90.3)

a) The data in parentheses are values for excited state. 1,3 refer to nitrophenyl substituents at  $N_1$  and  $C_3$ , respectively; *p*-, *m*-, *o*- refer to para-, meta- and ortho- nitrophenyl, respectively.

电子激发单重态的分子构型与基态相比有显著的差别。对于 PZL 母体分子, 激发态时, 母体环上原子几乎位于同一个平面内,  $C_4-C_3-N_2-N_1$  的二面角  $< 0.2^\circ$ 。对于硝基在苯环上对位取代的情况 (1, *p*-DPP 及 3, *p*-DPP), 其在单重激发态, 母体环的情况与 PZL 类似, 比基态更近于共平面; 1 位苯环及 3 位苯环由基态时与母体环有一定扭曲的非共平面型变为激发态的共面型, 其几个主要的二面角均几乎等于  $180^\circ$ 。硝基在邻位取代的情况则十分有趣。与基态相比, 激发态时在 1 位及 3 位取代的苯环, 它们沿  $C_6-N_1$  及  $C_3-C_{12}$  键向上翘的趋势减小, 相应的二面角则更接近  $180^\circ$ 。对于 3-*o*-DPP, 3 位苯环沿  $C_3-C_{12}$  键轴扭曲的情况与基态保持相同。二面角  $C_{13}-C_{12}-C_3-N_2$  仍为  $90^\circ$ , 而对于 1-*o*-DPP, 1 位苯环沿  $N_1-C_6$  键轴的扭曲则发生了变化, 二面角  $C_7-C_6-N_1-N_2$  由基态的  $46.1^\circ$  变到激发态的  $89.0^\circ$ , 与母体 PZL 环互相垂直。我们在下面的分子轨道分析中将会看到, 上述几何构型的变化是由于从基态到激发态时,  $N_1$  上的电子发生转移的必然结果。

## 2.2 电子转移的分子轨道分析

Morley 等人计算了共平面构型条件下的 PZL 及其衍生物在基态和激发态情况下的电荷分布, 认为在基态情况下位于 1 位氮原子上的电荷在激发态时转移到了 3 位的碳原子上。在实际为非平面构型的情况下, 其电子转移的真实情况如何? 为了研究这个问题, 我们对有关的前线轨道成份进行了分析。

电子由基态的最高占据轨道 (HOMO) 在一个非常短的时间内 ( $\sim 10^{-15}$ s) 受激跃迁到最低非占据轨道 (LUMO) 以形成所谓的单重态激发<sup>[18]</sup> 亦即所谓的 Franck-Condon 态。然后再经过振动弛豫 ( $\sim 10^{-12}$ s), 其能量有所降低, 形成  $S_1$  态。我们经过优化得到的单重激发态构型, 即为经过弛豫的  $S_1$  态构型。

表 3 基态和激发态的前线分子轨道成份

Table 3 The component of frontier orbital for ground state and excited state

Compound	FMO	Ground State	Excited State <sup>a)</sup>
PZL	LUMO	$N_1^{Pz}$ (0.031), $N_2^{Pz}$ (0.421), $C_5^{Pz}$ (0.458)	$N_1^{Pz}$ (0.077), $N_2^{Pz}$ (0.434), $C_5^{Pz}$ (0.425)
	HOMO	$N_1^{Pz}$ (0.441), $N_2^{Pz}$ (0.098), $C_3^{Pz}$ (0.249)	$N_3^{Pz}$ (0.367), $N_2^{Pz}$ (0.147), $C_3^{Pz}$ (0.380)
DPP	LUMO	$N_1^{Pz}$ (0.191), $C_3^{Pz}$ (0.125), $C_6^{Pz}$ (0.034), $C_9^{Pz}$ (0.02), $C_{12}^{Pz}$ (0.016), $C_{13}^{Pz}$ (0.101), $C_{14}^{Pz}$ (0.019), $C_{15}^{Pz}$ (0.180), $C_{16}^{Pz}$ (0.037), $C_{17}^{Pz}$ (0.080)	$N_1^{Pz}$ (0.230), $C_3^{Pz}$ (0.226), $C_6^{Pz}$ (0.048), $C_7^{Pz}$ (0.034), $C_9^{Pz}$ (0.047), $C_{11}^{Pz}$ (0.031), $C_{12}^{Pz}$ (0.046), $C_{13}^{Pz}$ (0.088), $C_{15}^{Pz}$ (0.111), $C_{17}^{Pz}$ (0.092)
		$N_1^{Pz}$ (0.282), $N_2^{Pz}$ (0.053), $C_3^{Pz}$ (0.118), $C_6^{Pz}$ (0.070), $C_7^{Pz}$ (0.068), $C_9^{Pz}$ (0.112), $C_{11}^{Pz}$ (0.077), $C_{12}^{Pz}$ (0.031), $C_{13}^{Pz}$ (0.025), $C_{15}^{Pz}$ (0.038)	$N_1^{Pz}$ (0.245), $N_2^{Pz}$ (0.090), $C_3^{Pz}$ (0.141), $C_6^{Pz}$ (0.088), $C_9^{Pz}$ (0.109), $C_{11}^{Pz}$ (0.095), $C_{12}^{Pz}$ (0.023), $C_{13}^{Pz}$ (0.042), $C_{15}^{Pz}$ (0.060), $C_{17}^{Pz}$ (0.051)
	HOMO	$N_1^{Pz}$ (0.063), $C_3^{Pz}$ (0.069), $C_6^{Pz}$ (0.210), $C_7^{Pz}$ (0.025), $C_8^{Pz}$ (0.083), $C_9^{Pz}$ (0.136), $C_{10}^{Pz}$ (0.091), $C_{11}^{Pz}$ (0.023), $C_{12}^{Pz}$ (0.025), $C_{13}^{Pz}$ (0.024), $C_{14}^{Pz}$ (0.034), $C_{15}^{Pz}$ (0.021), $N_{18}^{Pz}$ (0.072), $O_{19}^{Pz}$ (0.052), $O_{20}^{Pz}$ (0.052)	$N_1^{Pz}$ (0.173), $C_3^{Pz}$ (0.192), $C_6^{Pz}$ (0.109), $C_7^{Pz}$ (0.043), $C_8^{Pz}$ (0.020), $C_9^{Pz}$ (0.091), $C_{10}^{Pz}$ (0.028), $C_{11}^{Pz}$ (0.040), $C_{12}^{Pz}$ (0.025), $C_{13}^{Pz}$ (0.067), $C_{15}^{Pz}$ (0.084), $C_{17}^{Pz}$ (0.072)
		$N_1^{Pz}$ (0.279), $N_2^{Pz}$ (0.071), $C_3^{Pz}$ (0.117), $C_6^{Pz}$ (0.038), $C_7^{Pz}$ (0.070), $C_9^{Pz}$ (0.099), $C_{11}^{Pz}$ (0.076), $C_{12}^{Pz}$ (0.049), $C_{13}^{Pz}$ (0.030), $C_{15}^{Pz}$ (0.053), $C_{17}^{Pz}$ (0.034)	$N_1^{Pz}$ (0.216), $N_2^{Pz}$ (0.082), $C_3^{Pz}$ (0.174), $C_6^{Pz}$ (0.071), $C_7^{Pz}$ (0.099), $C_{11}^{Pz}$ (0.077), $C_{12}^{Pz}$ (0.028), $C_{13}^{Pz}$ (0.053), $C_{15}^{Pz}$ (0.075), $C_{17}^{Pz}$ (0.064)
1, p-DPP	LUMO	$C_6^{Pz}$ (0.031), $C_7^{Pz}$ (0.104), $C_8^{Pz}$ (0.180), $C_9^{Pz}$ (0.131), $C_{10}^{Pz}$ (0.022), $C_{11}^{Pz}$ (0.209), $N_{18}^{Pz}$ (0.122), $O_{19}^{Pz}$ (0.084), $O_{20}^{Pz}$ (0.083)	$N_2^{Pz}$ (0.212), $C_3^{Pz}$ (0.205), $C_6^{Pz}$ (0.066), $C_7^{Pz}$ (0.034), $C_9^{Pz}$ (0.081), $C_{11}^{Pz}$ (0.054), $C_{12}^{Pz}$ (0.036), $C_{13}^{Pz}$ (0.078), $C_{15}^{Pz}$ (0.101), $C_{17}^{Pz}$ (0.086)
		$N_1^{Pz}$ (0.286), $N_2^{Pz}$ (0.067), $C_3^{Pz}$ (0.120), $C_6^{Pz}$ (0.050), $C_7^{Pz}$ (0.071), $C_9^{Pz}$ (0.078), $C_{11}^{Pz}$ (0.061), $C_{12}^{Pz}$ (0.050), $C_{13}^{Pz}$ (0.031), $C_{15}^{Pz}$ (0.055), $C_{17}^{Pz}$ (0.035)	$N_1^{Pz}$ (0.230), $N_2^{Pz}$ (0.099), $C_3^{Pz}$ (0.162), $C_6^{Pz}$ (0.080), $C_7^{Pz}$ (0.084), $C_{11}^{Pz}$ (0.075), $C_{12}^{Pz}$ (0.030), $C_{13}^{Pz}$ (0.051), $C_{15}^{Pz}$ (0.076), $C_{17}^{Pz}$ (0.064)
1, o-DPP	LUMO	$C_6^{Pz}$ (0.172), $C_7^{Pz}$ (0.220), $C_8^{Pz}$ (0.068), $C_9^{Pz}$ (0.049), $C_{10}^{Pz}$ (0.221), $N_{18}^{Pz}$ (0.092), $O_{19}^{Pz}$ (0.063), $O_{20}^{Pz}$ (0.065)	$C_6^{Pz}$ (0.257), $C_7^{Pz}$ (0.223), $C_8^{Pz}$ (0.038), $C_9^{Pz}$ (0.090), $C_{10}^{Pz}$ (0.136), $N_{18}^{Pz}$ (0.073), $O_{19}^{Pz}$ (0.059), $O_{20}^{Pz}$ (0.075)
		$N_1^{Pz}$ (0.240), $N_2^{Pz}$ (0.131), $C_3^{Pz}$ (0.126), $C_6^{Pz}$ (0.104), $C_{13}^{Pz}$ (0.049), $C_{15}^{Pz}$ (0.106), $C_{17}^{Pz}$ (0.059)	$N_1^{Pz}$ (0.319), $N_2^{Pz}$ (0.042), $C_3^{Pz}$ (0.314), $C_6^{Pz}$ (0.024), $C_{13}^{Pz}$ (0.053), $C_{15}^{Pz}$ (0.063), $C_{17}^{Pz}$ (0.061)
3, p-DPP	LUMO	$N_1^{Pz}$ (0.107), $C_3^{Pz}$ (0.035), $C_6^{Pz}$ (0.205), $C_7^{Pz}$ (0.051), $C_{14}^{Pz}$ (0.078), $C_{15}^{Pz}$ (0.175), $C_{16}^{Pz}$ (0.094), $C_{17}^{Pz}$ (0.047), $N_{18}^{Pz}$ (0.065), $O_{19}^{Pz}$ (0.051), $O_{20}^{Pz}$ (0.050)	$N_2^{Pz}$ (0.196), $C_3^{Pz}$ (0.157), $C_6^{Pz}$ (0.027), $C_7^{Pz}$ (0.026), $C_9^{Pz}$ (0.036), $C_{11}^{Pz}$ (0.025), $C_{12}^{Pz}$ (0.097), $C_{13}^{Pz}$ (0.081), $C_{15}^{Pz}$ (0.143), $C_{16}^{Pz}$ (0.031), $C_{17}^{Pz}$ (0.082)
		$N_1^{Pz}$ (0.284), $N_2^{Pz}$ (0.034), $C_3^{Pz}$ (0.128), $C_6^{Pz}$ (0.091), $C_7^{Pz}$ (0.074), $C_9^{Pz}$ (0.128), $C_{11}^{Pz}$ (0.084), $C_{13}^{Pz}$ (0.022), $C_{15}^{Pz}$ (0.027), $C_{17}^{Pz}$ (0.023)	$N_1^{Pz}$ (0.256), $N_2^{Pz}$ (0.062), $C_3^{Pz}$ (0.110), $C_6^{Pz}$ (0.104), $C_9^{Pz}$ (0.139), $C_{11}^{Pz}$ (0.116), $C_{13}^{Pz}$ (0.033), $C_{15}^{Pz}$ (0.054), $C_{17}^{Pz}$ (0.040)
3, m-DPP	LUMO	$N_1^{Pz}$ (0.040), $C_3^{Pz}$ (0.038), $C_{12}^{Pz}$ (0.069), $C_{13}^{Pz}$ (0.035), $C_{14}^{Pz}$ (0.158), $C_{15}^{Pz}$ (0.199), $C_{16}^{Pz}$ (0.240), $N_{18}^{Pz}$ (0.093), $O_{19}^{Pz}$ (0.066), $O_{20}^{Pz}$ (0.065)	$N_2^{Pz}$ (0.217), $C_3^{Pz}$ (0.206), $C_6^{Pz}$ (0.037), $C_7^{Pz}$ (0.028), $C_9^{Pz}$ (0.039), $C_{11}^{Pz}$ (0.026), $C_{12}^{Pz}$ (0.065), $C_{13}^{Pz}$ (0.080), $C_{15}^{Pz}$ (0.142), $C_{17}^{Pz}$ (0.114)
		$N_1^{Pz}$ (0.286), $N_2^{Pz}$ (0.038), $C_3^{Pz}$ (0.125), $C_6^{Pz}$ (0.091), $C_7^{Pz}$ (0.075), $C_9^{Pz}$ (0.128), $C_{11}^{Pz}$ (0.085), $C_{13}^{Pz}$ (0.022), $C_{15}^{Pz}$ (0.023)	$N_1^{Pz}$ (0.260), $N_2^{Pz}$ (0.070), $C_3^{Pz}$ (0.123), $C_6^{Pz}$ (0.020), $C_7^{Pz}$ (0.100), $C_9^{Pz}$ (0.131), $C_{11}^{Pz}$ (0.111), $C_{13}^{Pz}$ (0.037), $C_{15}^{Pz}$ (0.044), $C_{17}^{Pz}$ (0.038)
3, o-DPP	LUMO	$C_{12}^{Pz}$ (0.159), $C_{13}^{Pz}$ (0.220), $C_{14}^{Pz}$ (0.087), $C_{15}^{Pz}$ (0.054), $C_{16}^{Pz}$ (0.225), $C_{17}^{Pz}$ (0.013), $N_{18}^{Pz}$ (0.095), $O_{19}^{Pz}$ (0.067), $O_{20}^{Pz}$ (0.068)	$C_{12}^{Pz}$ (0.216), $C_{13}^{Pz}$ (0.170), $C_{14}^{Pz}$ (0.064), $C_{15}^{Pz}$ (0.055), $C_{16}^{Pz}$ (0.155), $N_{18}^{Pz}$ (0.120), $O_{19}^{Pz}$ (0.067), $O_{20}^{Pz}$ (0.112)
		$N_1^{Pz}$ (0.297), $N_2^{Pz}$ (0.022), $C_3^{Pz}$ (0.121), $C_6^{Pz}$ (0.111), $C_7^{Pz}$ (0.087), $C_8^{Pz}$ (0.023), $C_9^{Pz}$ (0.154), $C_{11}^{Pz}$ (0.099)	$N_1^{Pz}$ (0.309), $N_2^{Pz}$ (0.137), $C_3^{Pz}$ (0.198), $C_6^{Pz}$ (0.061), $C_9^{Pz}$ (0.067), $C_{11}^{Pz}$ (0.067), $O_{18}^{Pz}$ (0.066)

a) HOMO and LUMO refer to SO<sub>1</sub> and SO<sub>2</sub> respectively for excited state.

体系处于基态时 HOMO 和 LUMO 的轨道成份及处于相对稳定的第一激发单重态时两个单占据的前线分子轨道  $SO_1$  和  $SO_2$  的轨道成份列于表 3 中。从表 3 可以看出, 对于 PZL, 电子从基态的 HOMO 跃迁到 LUMO 时,  $N_1$  的  $p_z$  轨道成份由 HOMO 的 0.441 变到 LUMO 的 0.031, 而  $N_2$  和  $C_3$  的  $p_z$  轨道成份分别由 HOMO 时的 0.098 和 0.249 分别变到 LUMO 的 0.421 和 0.458。显然, 在最初由基态的 HOMO 到 LUMO 的激发时, 电子由  $N_1$  的孤对电子轨道  $n$  跃迁转移到了  $N_2-C_3$  间的  $\pi^*$  反键轨道, 即电子由  $N_1$  转移到  $N_2-C_3$  之间。经过弛豫到达激发态  $S_1$  态的  $SO_2$  轨道上, 仍为  $N_2-C_3$  间的  $\pi^*$  反键轨道, 即弛豫前后, 电子并未再转移。

对于 DPP, 发生跃迁时, 电子由  $N_1$  转移到 3 位苯环上, 经弛豫, 转移到  $N_2-C_3$  之间。但对于 1 位苯环上有取代硝基的情况, 电子由  $N_1$  原子转移到 1 位取代的苯环上。其弛豫过程分为两种情况: 对于硝基处在对位和间位取代的情况 (1, *p*-DPP 和 1, *m*-DPP), 经过弛豫, 电子转移到  $N_2-C_3$  之间; 对于硝基在邻位取代的情况 (1, *o*-DPP), 弛豫后电子仍然在 1 位取代的苯环上。当硝基在 3 位苯环上取代时, 情况与此类似, 即电子由  $N_1$  首先转移到 3 位取代的苯环上, 随后经过弛豫, 对于对位和间位取代 (3, *p*-DPP 和 3, *m*-DPP), 电子最终转移到  $N_2-C_3$  之间; 而对于邻位取代 (3, *o*-DPP), 电子最终仍然在 3 位取代的苯环上。

### 2.3 结论

通过计算得到了 2-吡唑啉、二芳基-2-吡唑啉及硝基在其不同位置取代的衍生物的基态和激发态的分子几何构型和电子结构, 经过分析, 得到如下结论。

1) 基态时, 分子并非共平面型, 在吡唑啉环中,  $N_1$  原子略偏离其余四个原子的平面。对于硝基在 1 位苯环的邻位取代的情况 (1, *o*-DPP), 1 位苯环与母体环扭曲为  $46.1^\circ$  左右; 硝基在 3 位苯环的邻位取代时 (3, *o*-DPP), 3 位苯环与母体环垂直。

2) 激发态时, 分子几何参数相对于基态情况有了较大变化。对于硝基处于苯环的对位和间位取代的情况, 分子由基态时与母体环平面的偏离变为激发态时的几乎共平面。而硝基处于邻位取代时, 若硝基在 1 位苯环上 (1, *o*-DPP), 1 位苯环由基态时与母体环成  $46.1^\circ$  变为激发态时的  $90^\circ$ ; 若硝基在 3 位苯环上, 相对于基态, 其激发态几何变化不大, 3 位苯环与母体环保持为大约  $90^\circ$ 。

3) 硝基在 1 位苯环上时, 电子的转移途径为: 电子首先从母体环上的  $N_1$  原子转移到 1 位苯环上; 经过弛豫, 硝基处于对位和间位取代时, 电子最终转移到  $N_2-C_3$  之间; 而邻位取代时, 电子经弛豫最终仍在 1 位苯环上。

4) 硝基在 3 位苯环上时, 受激发的电子从  $N_1$  的  $n$  轨道转移到 3 位苯环上, 经过弛豫, 硝基处于对位和间位取代的情况 (3, *p*-DPP), 电子最终转移到  $N_2-C_3$  之间; 而对于邻位取代 (3, *o*-DPP), 电子最终转移到 3 位苯环上。

### 参 考 文 献

- 1 Bolton J R, Mataga N, Mclanden G Eds. Electron Transfer in Inorganic and Biological Systems, Advances in Chemistry, Series 228, American Chemical Society, Washington, D.C., 1991
- 2 Guston H, Meisner R. *J. Photochem.*, 1983, 21:53
- 3 Krasovitskii B M, Bolotin B M. Organic Luminescent Materials. P.80, VCH, Weinheim, 1988
- 4 Rettig W, Majeuz W, Lapouyade R, Hauche G. *J. Photochem. and Photobiol. A. Chem.*, 1992, 62:415

- 5 Morley J O, Docherty V J, Pugh D. *J. Mol. Elec.*, **1989**, *5*:117
- 6 Duffin B. *Acta Crystallogr., Sect. B.* **1968**, *24*:1256
- 7 杨国强, 吴世康. *感光科学与光化学*, **1993**, *2*:69
- 8 阙正林, 吴世康. *物理化学学报*, **1993**, *9*:556
- 9 阙正林, 吴世康. *物理化学学报*, **1994**, *10*:954
- 10 Koch R, Wiedel B. MOPAC program package, QCPE 113, 1990
- 11 Stewart J J P. *J. Comput.- Aided Mol. Des.*, **1990**, *4*:1
- 12 Dewar M J S, Zoebisch E G, Healy E F, Stewart J J P. *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*:3902
- 13 Broyden C G. *J. Insti for math. And Appl.*, **1970**, *6*:222
- 14 Fletcher R. *Computer Journal*, **1970**, *13*:317
- 15 Goldfarb D. *Math. Comput.*, **1970**, *24*:23
- 16 Shanno D F. *Math. Comput.*, **1970**, *24*:647
- 17 Baker J. *J. Comp. Chem.*, **1986**, *7*:385
- 18 Turro N J. *Modern Molecular Photochemistry*, Menlo Park, California: Benjamin/Cummings Publishing Company, Inc. 1978

### Study of the Intramolecular Electron Transfer of Diphenyl-2-pyrazoline Compounds

Guo Jianxin Zhang Qiyuan

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica, State Key Lab. for Structural Chemistry of Unstable and Stable Species, Beijing. 100080*)

**Abstract** The molecular geometry and the electronic structure of 2-pyrazoline(PZL), 1,3-biphenyl-2-pyrazoline (DPP) and their nitro derivatives are calculated. The results show that atoms in PZL ring in ground state are not located in a common plane because of the existence of the lone electron-pair at atom  $N_1$ , and the benzene rings at 1-position and 3-position deviate off the plane of PZL ring. For the excited states of 1, $\sigma$ -DPP and 3, $\sigma$ -DPP, the corresponding benzene rings are perpendicular to the PZL ring, and the electrons are transferred from  $N_1$  to the corresponding benzene rings. For the excited states of other cases, the benzene rings are nearly in the same plane as that of PZL ring, and the electron are transferred from  $N_1$  to the position between  $N_2$ - $C_3$ .

**Keywords:** 2-pyrazoline compound, Electron transfer, Molecular structure, The first excited singlet state