

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

偶氮苯磺酸衍生物的光致顺反异构化机理

朱 玥 蒲 敏* 何 静 EVANS David G.

(北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029)

摘要: 基于密度泛函理论(DFT)中的 B3LYP 方法, 在 6-311++G(*d,p*)水平上全优化得到了 3,3'-偶氮苯磺酸(3,3'-AbS)在 S_0 和 T_1 态顺反异构化机理. 在 S_0 态存在两种异构化途径: 绕角 NNC 反转和绕 NC 键旋转相结合的形式和单纯的绕 CNNC 二面角旋转形式, 两种异构化途径的能垒分别为 94.2 和 124.3 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 有必要指出的是, 在反转与旋转结合的途径上存在二次过渡态. 在 T_1 态上仅存在旋转途径且其能垒为 21.1 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 采用含时密度泛函理论(TD-DFT), 在 B3LYP/6-311++G(*d,p*)水平上, 沿着基态的两种异构化途径计算得到了 T_1 , S_1 , T_2 和 S_2 态的垂直激发的势能剖面, 分析了可能的光致异构化途径. 当激发光波长为 330 nm 时, 反应物分子被激发到 S_2 态, 然后弛豫到较低的能态 S_1 发生异构化反应, 旋转途径存在两条活化途径: (1) 沿着 S_1/S_0 的圆锥交叉点衰变到产物; (2) 由 S_1 态弛豫到 T_1 态后, 在 $S_0-T_1-S_0$ 的区域发生异构化, 再转化到产物. 计算结果表明, 3,3'-AbS 通过反转和旋转的结合形式实现在 S_0 态的异构化, 而被激发后倾向于沿着旋转坐标作为其主要的异构化途径.

关键词: 密度泛函理论; 3,3'-偶氮苯磺酸; 光异构化机理; 激发态; 势能面

中图分类号: O641

Photoisomerization Mechanism of the *Trans-cis* Azobenzene Sulphonate Derivatives

ZHU Yue PU Min* HE Jing EVANS David G.

(State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, P. R. China)

Abstract: Photoisomerization pathways for 3,3'-azobenzene sulfonate (3,3'-AbS) in the S_0 and T_1 states were studied by using density functional theory (DFT) at the B3LYP/6-311++G(*d,p*) level. In the S_0 state, there are two isomerization pathways: the inversion of one NNC angle combined with the rotation around the NC bond and the rotation of the CNNC dihedral angle. The energy barriers of the two pathways are 94.2 and 124.3 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectively. It is worthy to notice that there exist second-order transition states on the combination pathways of inversion and rotation. In the T_1 state, only the rotation pathway exists and its energy barrier is 21.1 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. To investigate the photoisomerization pathway, the potential energy profiles of the vertical excitation for the excited states (T_1 , S_1 , T_2 , and S_2) were calculated by time dependent density functional theory (TD-DFT) at the B3LYP/6-311++G(*d,p*) level along the two pathways. A photoexcitation at 330 nm results in the reactant molecule populating the S_2 state and then undergoing a rapid relaxation to the minimum of the S_1 state. Two possible isomerization pathways exist through the rotation pathway as follows: (1) the isomerization can easily occur through the S_0/S_1 conical intersection (CI) and descend to the S_0 state; (2) a relaxation to the T_1 state from the S_1 state may occur and the reaction can take place *via* the $S_0-T_1-S_0$ path. Calculation results show that the primary isomerization pathways for 3,3'-AbS are a combination pathway of inversion and rotation in the S_0 state and the rotation pathway when it is excited.

Key Words: Density functional theory; 3,3'-azobenzene sulfonate; Photoisomerization mechanism; Excited state; Potential energy profile

Received: April 21, 2009; Revised: July 4, 2009; Published on Web: August 24, 2009.

*Corresponding author. Email: pumin@mail.buct.edu.cn; Tel: +86-10-64445393.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (20531010, 20773009).

国家自然科学基金(20531010, 20773009)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

偶氮苯衍生物的顺反异构机理是一个非常活跃的研究领域,主要是由于它们所具有的特殊光响应性质而被广泛应用于分子剪裁^[1]、光动力纳微米机器^[2-5]、光驱动分子开关和光信息存储^[6-9]。对于偶氮苯衍生物光化学性质的认识使得其在材料科学上有着重要的应用,而为了解释这些光化学性质的特殊用途,需要详细了解其光异构化机理。

偶氮苯衍生物存在反式(*trans*, E)和顺式(*cis*, Z)两种异构体,在它们之间可发生热致或光致异构的转化。偶氮苯衍生物的顺反异构主要存在两种机理:一是通过二面角 CNNC 的非平面旋转,另一种是键角 CNN 在平面内的反转。在 365 nm(3.40 eV)的激发波长下,偶氮苯可发生由反式到顺式的光致异构,在 420 nm(2.95 eV)的激发波长下,能够发生由顺式到反式的异构反应;在室温下,同样可以发生由顺式到反式的热致异构^[10]。早在 1982 年, Rau 等^[11]第一次提出偶氮苯光致异构化机理,反式偶氮苯在 $S_1(n-\pi^*)$ 态下将通过面内的 CNN 键角反转发生顺反异构化,而在 $S_2(\pi-\pi^*)$ 态下的顺反异构化则通过 CNNC 二面角的旋转进行。同年, Monti 等^[12]利用量子化学早期的从头算(*ab initio*)方法对偶氮苯激发态的势能面进行了定性描述,为 Rau 提出的异构化机理提供了第一种理论解释。因此,上述异构化的势能面被广泛接受并用于许多瞬态光谱实验的分析和解释^[13-16]。大多数研究者认为其热致异构化主要遵循反转机理^[17,18],但激发后遵循哪种机理一直备受争议。Fujino 等^[20,21]的时间分辨荧光实验和飞秒荧光转换的瞬态光谱技术的结果显示无论激发波长为多少,偶氮苯的顺反异构化总是发生在 S_1 态,在 S_2 态下根本来不及发生旋转异构化,因此异构化过程主要发生在 S_1 和 S_0 态,且完全由反转机理主导,在异构化过程中 NN 双键始终保留。有些理论计算^[22,23]还发现,偶氮苯的热致异构化还可能涉及单重态-三重态的转变。B3LYP 的计算结果^[22]表明,在旋转途径上 T_1 态的势能曲线存在一个能量为 27.8 kcal·mol⁻¹(约 116.3 kJ·mol⁻¹)的最小值点,也就是说异构化过程可以沿着 NN 双键的旋转在这一势能曲线上发生。Cembran 等^[23]的理论研究结果也显示偶氮苯的热致异构可以通过非绝热的旋转途径经 $S_0-T_1-S_0$ 交叉区域进行,也可以通过反转和绝热的旋转途径实现。大多数的理论研究认为, $n \rightarrow \pi^*$ 的势能面上存在一个较小反转位垒和一个接近无位垒的旋转过程^[17-19,24-27]。一些研究还发现旋转途径上在二面角 CNNC 约为 90.0°的

位置存在 S_1-S_0 圆锥交叉点^[18,23-27]。

取代的偶氮苯衍生物由于带有给电子或吸电子取代基而表现出特殊的光化学性质,研究它们的异构化机理能够更好地解释其具有的性质并设计更好的光化学材料。早在 1959 年, Yeh 等^[28]就已经研究了 19 种 *p,p'*-取代的偶氮苯衍生物的碱度,表明偶氮苯衍生物的共轭酸不是互变异构体的混合物。一些研究表明,取代基能够影响光化学性质和异构化行为。Crecca 等^[18]的计算研究结果表明,取代基为给电子基团可增加反转途径的异构化位垒,而吸电子基团则减小这一位垒。Blevins 等^[19]的实验和理论研究表明,偶氮苯带有的对称双取代基团能够决定激发态的排序。Schmidt 等^[29]利用飞秒时间分辨吸收光谱方法研究了 4-硝基-4'-二甲氨基-偶氮苯的超快光致异构化反应过程,表明推/拉取代基改变了激发态的性质。Hagiri 等^[30]研究发现 4-硝基-4'-甲氧基-偶氮苯的双取代基对其光致异构并没有显著的影响。Wang 等^[31]描述了 4-氨基-4'-硝基偶氮苯和 4-氨基-4'-氰基偶氮苯在 S_0 和 S_1 态沿异构化途径的位能面,其结果表明不同 *p* 位取代的吸电子基团改变了旋转路径上圆锥交叉点的位置。Briquet 等^[32]计算研究了 3 种 *p* 位取代的反式偶氮苯衍生物(4,4'-Cl, 4,4'-NO₂ 和 4,4'-NMe₂)的结构和电子光谱。Chippendale 等^[33]采用 ¹³C 和 ¹⁵N 的 NMR 检测了一系列的偶氮苯磺酸及其钠盐。Wei 等^[34]将间位双取代的偶氮苯磺酸离子插入到层状结构后呈现高度的有序性,所得超分子器件显示了独特的物理化学性质。在分子水平上,物理化学性质的不同是与在不同电子态上的势能面相关联的,而这些势能面将决定偶氮苯衍生物异构化的具体途径。目前未发现关于偶氮苯磺酸异构化机理的相关报道。

鉴于偶氮苯衍生物在分子器件中的潜在应用,本文采用量子化学计算方法,研究 3,3'-偶氮苯磺酸(3,3'-AbS)的光致异构机理。通过研究 S_0 、 T_1 、 S_1 、 T_2 和 S_2 态的势能剖面的性质,详细讨论 3,3'-AbS 异构化的有利途径。

1 计算方法

采用密度泛函理论^[35-37](DFT)中的 B3LYP^[38,39]方法,在 6-311++G(*d,p*)基组水平上,全优化了 S_0 态和 T_1 态的所有构型。此方法应用于偶氮苯体系的计算已被证明可以比较精确地再现实验结果^[40],而且所采用基组包含极化和弥散函数,可以精确地描述反

式异构体中两个苯环的相互作用. 在相同的计算级别上计算了构型的频率, 验证了各驻点的性质并获得了相应的零点能. 分别扫描了 CNN 键角($90^\circ - 280^\circ$)和 CNNC 二面角($-210^\circ - 40^\circ$)的势能剖面, 确定了 3,3'-AbS 的 S_0 态异构化机理. T_1 态的势能剖面则是通过从 -70.0° 到 -290.0° 扫描 CNNC 二面角得到的. 在得到基态异构化反应势能剖面的基础上, 采用含时密度泛函理论^[41-43](TD-DFT), 在 B3LYP/6-311++G(*d,p*)水平上计算了垂直激发能. 激发态的异构化势能剖面是通过计算基态势能剖面上单点的垂直激发能而获得的. 全部计算采用 Gaussian 03 量子化学计算程序^[44].

2 结果与讨论

2.1 S_0 态异构化途径

2.1.1 平衡态构型

3,3'-AbS 带有两个吸电子基的磺酸根, 且存在反式(EAbS)和顺式(ZAbS)两种构型, 如图 1 所示. 与偶氮基团和磺酸基团相关的主要结构参数列于表 1. EAbS 的两个苯环近似在一个平面上, 二面角 $D(C10N11N12C13)$ (以下简称为 $D(CNNC)$), 为 -179.69° , 而另外两个二面角 $D(C1C10N11N12)$ 和 $D(N11N12C13C14)$ 均为 -177.89° . ZAbS 是非平面构型, 其二面角 $D(CNNC)$ 为 -9.33° . 表 2 中列出了各物种的能量和经零点能校正后的能量. 经零点能校正后 ZAbS 的能量比 EAbS 高 $63.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (以下讨

表 1 3,3'-AbS 在基态 S_0 时的主要结构参数
Table 1 Some main geometrical parameters of 3,3'-AbS in the S_0 state

Parameter	EAbS	EAbS'	ZAbS	ZAbS'
$R(C10N11)$	0.1420	0.1419	0.1437	0.1437
$R(N11N12)$	0.1251	0.1251	0.1241	0.1241
$R(N12C13)$	0.1420	0.1420	0.1437	0.1437
$R(C5S23)$	0.1793	0.1794	0.1793	0.1794
$R(S23O24)$	0.1447	0.1446	0.1446	0.1446
$R(S23O26)$	0.1649	0.1648	0.1649	0.1651
$R(O26H27)$	0.0969	0.0969	0.0969	0.0969
$A(C10N11N12)$	115.09	115.16	123.05	123.46
$A(N11N12C13)$	115.09	115.08	123.02	123.42
$A(O24S23O25)$	122.70	122.68	122.30	122.67
$A(O25S23O26)$	106.89	106.95	106.74	106.75
$D(C1C10N11N12)$	-177.89	175.62	-50.83	-135.86
$D(C10N11N12C13)$	-179.69	179.22	-9.33	9.11
$D(N11N12C13C14)$	-177.89	-5.36	-50.24	-132.72
$D(C3C5S23O25)$	-161.83	-164.31	-160.55	-160.13
$D(O25S23O26H27)$	-12.97	-12.12	-7.87	-7.80

R is bond length in nm, A is bond angle in degree, and D is dihedral angle in degree.

论的能量均为经零点能校正后的). 当 EAbS 的一个苯环绕着 $C10N11$ 键旋转约 180° 后得到它的一个异构体 EAbS', 如图 1 所示. EAbS 与 EAbS' 之间构型的主要差别是二面角 $D(N11N12C13C14)$, 能量差仅为 $1.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. ZAbS' 是 ZAbS 的一个异构体, 也是通过一个苯环绕 $N12C13$ 键旋转而得到的, 它们的能量差是 $2.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

2.1.2 异构化途径

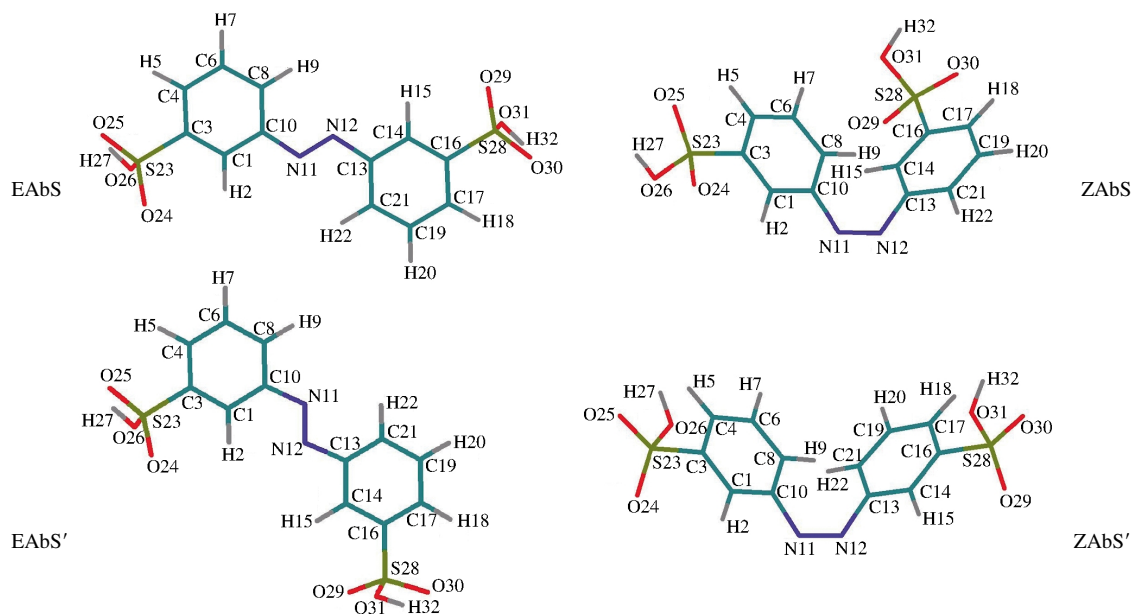


图 1 3,3'-AbS 在基态 S_0 时的平衡态构型

Fig.1 Optimized stable structures of 3,3'-AbS in the ground state S_0

表 2 S_0 态和 T_1 态势能剖面上各驻点的能量Table 2 Energies of all the stationary points for the potential energy profile of the S_0 and T_1 states

	E (a.u.)	$(E+ZPE)$ (a.u.)	$\Delta E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
EAbS	-1820.685226	-1820.467907	0.0
EAbS'	-1820.684654	-1820.467311	1.6
ZAbS	-1820.661529	-1820.443607	63.8
ZAbS'	-1820.659775	-1820.442851	65.8
TS-in	-1820.623041	-1820.407736	158.0
TS-II-ZAbS	-1820.655199	-1820.438107	78.2
TS-II-EAbS	-1820.676399	-1820.459336	22.5
EAbS- T_1	-1820.639652	-1820.424226	114.7
TS- T_1	-1820.631945	-1820.416208	135.7
ZAbS- T_1	-1820.639295	-1820.423819	115.8

E is energy, $E+ZPE$ is energy corrected by zero-point energy, and ΔE is the energy difference between each stationary point and EAbS.

为了获得在 S_0 态的极小能量途径(MEP), 反转和旋转途径的势能面分别通过扫描角 $A(\text{N11N12C13})$ 和二面角 $D(\text{CN1C})$ 所得到. 计算所得的每条路径上的势能剖面均可以连接对应的反应物和产物.

2.1.2.1 反转途径

偶氮苯衍生物在基态经历一个从顺式到反式的热致异构过程^[10], 因此, 在以下讨论的基态异构化只涉及顺式-反式的异构过程. 如图 2 所示, 由 ZAbS 到 EAbS 的异构化反应的过渡态结构标示为 TS-in, 此构型不具有任何的对称性, 其主要的结构参数列于表 3. 其中一个苯环垂直于分子平面. 两个角 $A(\text{N11N12C13})$ 和 $A(\text{C10N11N12})$ 不等, 分别为 179.63° 和 117.22° ; 两个二面角 $D(\text{C1C10N11N12})$ 和 $D(\text{N11N12C12C14})$ 分别为 177.31° 和 111.14° . $A(\text{N11N12C13})$ 在平面内的反转从 123.02° (ZAbS) 到近似一直线 (TS-in), 最终变化到 115.09° (EAbS). 由于角 $A(\text{N11N12C13})$ 的反转增加, 在过渡态结构中

三原子 N11、N12 和 C13 呈线性, 这是由于两个 N 原子上的孤对电子的耦合减弱使得其中一个 N 原子由原来的 sp^2 杂化转变为 sp 杂化, 因此 NN 双键连接的两个苯环相互垂直. 计算得到的顺反异构的能垒为 $94.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 是由此异构过程的过渡态的能量减去 ZAbS 的能量而得到的. 由于能垒并不高, 因此, 顺反热致异构很容易发生.

为了研究上述异构化过程, 通过扫描角 $A(\text{N11N12C13})$ 得到其反应的势能剖面, 如图 3a 所示, 它是从 TS 开始分别沿着正反应路径和逆反应路径进行扫描的. 在这个势能剖面上, 正反应路径和逆反应路径对应的最小值的构型(见图 3a, 正反应路径上的最小值点标记为 S_A ; 逆反应路径的最小值点标记为 S_B)并不是 ZAbS 和 EAbS. 通过优化这两个点的构型发现, S_A 和 S_B 点对应的构型不是平衡态而是驻点. 这意味着它们是这一反应路径上的二次过渡态(TS-II). TS-in 虚频的振动模式(见图 2)指派为 N11 的伸缩振动且方向垂直于发生转动的苯环, 伴随着角 $A(\text{N11N12C13})$ 的减小和增加可以分别到达 TS-II-ZAbS 和 TS-II-EAbS 的构型. 同时也验证了 TS-in 可以连接两个二次过渡态. 这种存在连续过渡态的反应途径是在势能面的谷脊附近发生了形变的现象^[45]. S_A 点恰巧是 ZAbS 和 ZAbS' 之间发生异构化的过渡态, 也就是 ZAbS 中的一个苯环绕二面角 $D(\text{N11N12C13C14})$ 旋转的过渡态, 标记为 TS-II-ZAbS; S_B 点是 EAbS 的一个苯环绕 $D(\text{N11N12C13C14})$ 旋转约 180° 的过渡态, 标记为 TS-II-EAbS. 两个二次过渡态的能量与构型均列于表 2. 这两个异构反应的能垒分别为 13.6 和 $22.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 其势能剖面如图 3(b, c)所示.

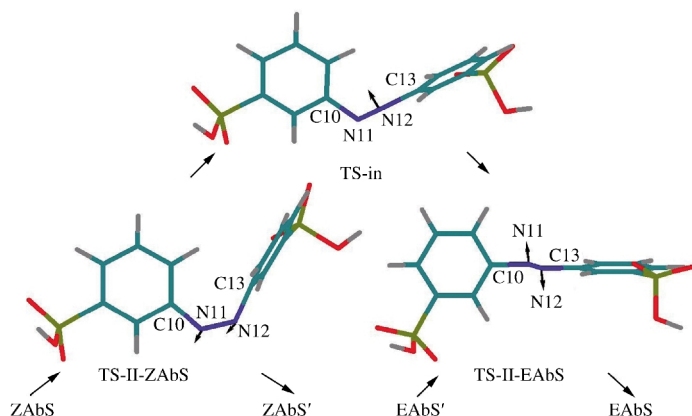


图 2 反转与旋转结合的途径上 S_0 态的过渡态和二次过渡态的优化构型及其虚频对应的振动模式
Fig.2 Optimized structures of transition state and second-order transition states, and their normal modes of imaginary vibration in the S_0 state along the combination pathway of inversion and rotation

表 3 S_0 态异构过程涉及的过渡态(TS-in)和二次过渡态(TS-II-ZAbS, TS-II-EAbS)的主要结构参数

Table 3 Some main geometrical parameters for transition state (TS-in) and second-order transition states (TS-II-ZAbS and TS-II-EAbS) in the S_0 state

Parameter	TS-in	TS-II-ZAbS	TS-II-EAbS
R(C10N11)	0.1454	0.1442	0.1430
R(N11N12)	0.1218	0.1241	0.1243
R(N12C13)	0.1330	0.1433	0.1434
R(C5S23)	0.1796	0.1795	0.1794
R(S23O24)	0.1446	0.1446	0.1446
R(S23O26)	0.1646	0.1646	0.1647
R(O26H27)	0.0969	0.0969	0.0969
A(C10N11N12)	117.22	126.99	115.06
A(N11N12C13)	179.63	126.63	114.04
A(O24S23O25)	122.83	122.80	122.73
A(O25S23O26)	107.13	107.11	107.03
D(C1C10N11N12)	177.31	177.71	178.30
D(C10N11N12C13)	-26.80	0.14	179.80
D(N11N12C13C14)	111.14	93.44	-92.02
D(C3C5S23O25)	-163.43	-164.70	-163.71
D(O25S23O26H27)	-11.06	-13.12	-13.19

计算结果表明, 3,3'-AbS 的异构化途径是在平面内角 $A(N11N12C13)$ 的反转并结合 $N12C13$ 键非平面内的旋转. 如图 2 所示, 顺反异构的全过程描述如下: 整个反应的过渡态通过角 $A(N11N12C13)$ 的反转连接两个二次过渡态, 而这两个二次过渡态又分别通过 $N12C13$ 键的旋转连接两个等价的 ZAbS 或 EAbS. 因此其异构化过程可以理解为旋转、反转、再旋转的一系列过程. 这种新的异构化形式不同于先前报道的偶氮苯及其衍生物的异构化机理^[17,18,24-27,31].

2.1.2.2 旋转途径

通过旋转二面角 $D(CNNC)$ 得到的势能剖面列于图 4. 势能剖面上的二个最低点的构型和能量分别与 ZAbS 和 EAbS 异构体相对应. 沿着二面角 $D(CNNC)$ 的旋转坐标, NN 双键被破坏, 在势能剖面

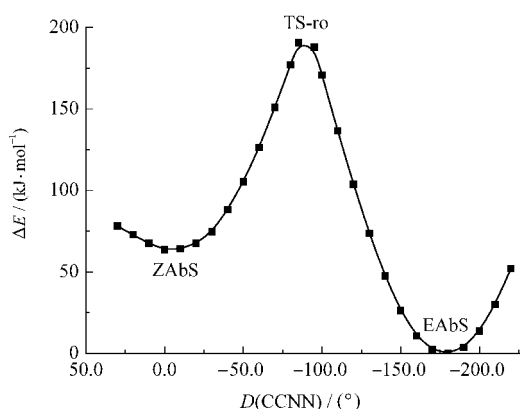


图 4 S_0 态二面角 $D(CNNC)$ 旋转的势能剖面

Fig.4 Potential energy profile in the S_0 state along the $D(CNNC)$ coordinate

的最高值附近(TS-ro)倾向于形成单键. 这一过程的活化能为 $124.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 与反转途径的活化能的计算方法相同.

比较反转和旋转两条异构化途径, 发现反转途径的能垒低于旋转途径的, 表明在基态反转途径较为有利于异构化. 沿着这两种途径的 NN 键距离的变化可以解释其位垒的差异. 沿着反转途径, 从 ZAbS 异构体到过渡态 TS-in 这一过程中 NN 距离减小(键级增加), 在接近 EAbS 异构体的过程中, 键长增加(键级减小). 沿着反转途径的过渡态显示了较强的 NN 键. 沿着旋转途径则有相反的趋势: 旋转过渡态的 NN 键接近于单键, 从 ZAbS 异构体到过渡态 TS-ro, NN 距离增加, 在接近 EAbS 异构体的过程中, 键长减小. 在旋转途径上由于 NN 键级的减小需要较高的能量, 因此该异构化途径的位垒较高.

2.2 T_1 态异构化途径

优化得到了 EAbS 和 ZAbS 在 T_1 态的几何构型, 如图 5 所示, 分别标记为 EAbS- T_1 和 ZAbS- T_1 . 两个构型均为扭转的. 依据计算结果, 伴随 NN 双键

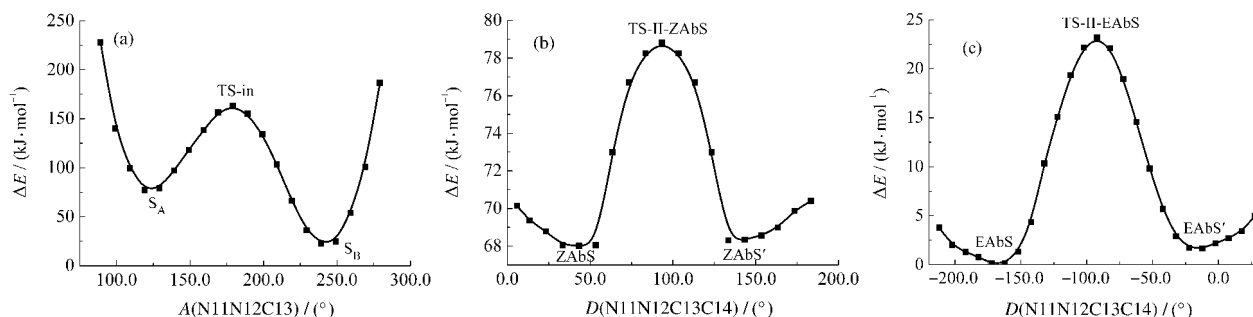
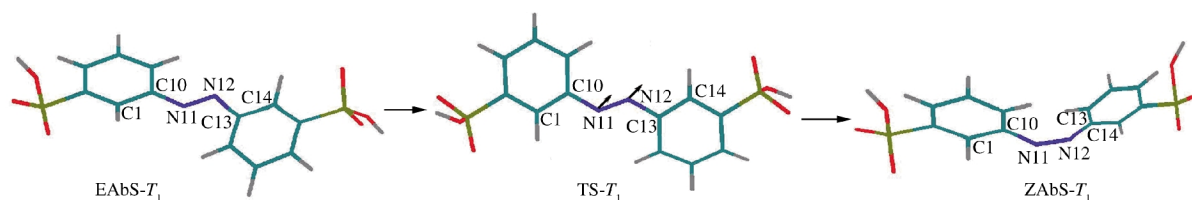


图 3 S_0 态中绕 $A(N11N12C13)$ 反转(a)和绕 $D(N11N12C13C14)$ 键旋转(b, c)的势能剖面

Fig.3 Potential energy profiles along the $A(N11N12C13)$ inversion coordinate (a) and the $D(N11N12C13C14)$ rotation coordinate (b, c) in the S_0 state

图5 T_1 态的各驻点的优化构型Fig.5 Optimized structures of all the stationary points in the T_1 state

的旋转, $n-\pi^*$ 和 $\pi-\pi^*$ 混合且 $\pi-\pi^*$ 成分增加, 使得 EAbS- T_1 和 ZAbS- T_1 均呈现非平面的构型. 表 4 列出了这两个构型的结构参数和能量数据, 可以看出, 两个构型除了二面角 $D(\text{CNNC})$ 存在明显差异(在 EAbS- T_1 中为 -111.83° , 在 ZAbS- T_1 中为 112.98°), 其余参数均较为接近. 表 2 同样也列出了 EAbS- T_1 和 ZAbS- T_1 相应的能量和零点校正能, 两者的能量近似相等.

T_1 态旋转路径的势能剖面是通过从 -70° 到 -290° 且间隔 10° 扫描二面角 $D(\text{CNNC})$ 得到的, 如图 6 所示. 势能剖面上两个极小值点的能量和构型分别与 EAbS- T_1 和 ZAbS- T_1 非常接近. 依据这一势能剖面,

得到了反应的过渡态结构, 标记为 TS- T_1 (见图 5). TS- T_1 结构中的两个苯环近似在同一平面上, 表现出 $n-\pi^*$ 的性质. 在此构型中仍保留 NN 双键且比 S_0 态 EAbS 的略长, 但 C10N11 和 N12C13 两键也较之略短, 能量较之偏高. TS- T_1 虚频的振动模式(见图 5)指派为 N11 和 N12 的伸缩振动且方向垂直于分子内平面, 伴随着两原子的伸缩振动可以分别到达 EAbS- T_1 和 ZAbS- T_1 的构型. 从 EAbS- T_1 到 ZAbS- T_1 异构化过程的位垒为 $21.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 在最低的三线态(T_1 态)上存在一个较低的能垒, 因此异构化过程可以经由此态的势能剖面而发生.

2.3 激发态异构化途径

2.3.1 EAbS-和 ZAbS-3,3'-Abs 的垂直激发能

如表 5 所示, 采用 DFT-B3LYP/6-31G(d,p) 方法计算得到了 3,3'-Abs 的单线态垂直激发的性质. 第一种跃迁 $n\rightarrow\pi^*$ 是禁阻的, 因此只有非常弱的振子强度; 第二种跃迁 $\pi\rightarrow\pi^*$ 就强很多. 计算得出的分子轨道(见图 7)显示第一种跃迁起源于位于中心氮原子的孤对电子, 第二种跃迁离域于分子中的两个苯环. 表 5 同时也给出了这些跃迁的激发能. 对于 EAbS 的 $S_1\leftarrow S_0$ 跃迁的能量为 2.51 eV , 这一能量对应 $S_1\leftarrow S_0$ 吸收带的最大值是 493 nm . $S_2\leftarrow S_0$ 跃迁能量是 3.75 eV , 对应的吸收波长是 330 nm .

表 4 T_1 态所有驻点的主要结构参数Table 4 Some main geometrical parameters for all the stationary points in the T_1 state

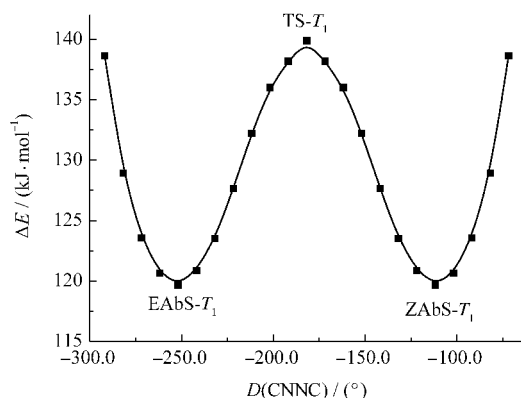
Parameter	EAbS- T_1	TS- T_1	ZAbS- T_1
$R(\text{C10N11})$	0.1371	0.1371	0.1371
$R(\text{N11N12})$	0.1283	0.1252	0.1282
$R(\text{N12C13})$	0.1371	0.1371	0.1370
$R(\text{C5S23})$	0.1795	0.1794	0.1795
$R(\text{S23O24})$	0.1447	0.1447	0.1447
$R(\text{S23O26})$	0.1647	0.1649	0.1650
$R(\text{O26H27})$	0.0969	0.0969	0.0969
$A(\text{C10N11N12})$	123.26	128.70	123.35
$A(\text{N11N12C13})$	123.26	128.70	123.35
$A(\text{O24S23O25})$	122.64	122.60	122.65
$A(\text{O25S23O26})$	106.97	106.84	106.77
$D(\text{C1C10N11N12})$	-176.50	179.95	176.35
$D(\text{C10N11N12C13})$	-111.83	179.69	112.98
$D(\text{N11N12C13C14})$	-176.50	179.95	176.35
$D(\text{C3C5S23O25})$	-160.38	-158.69	-159.48
$D(\text{O25S23O26H27})$	-13.59	-12.80	-10.08

表 5 3,3'-Abs 的垂直激发能

Table 5 Vertical excitation energies of 3,3'-Abs

	$S_1\leftarrow S_0(n\rightarrow\pi^*)$		$S_2\leftarrow S_0(\pi\rightarrow\pi^*)$		Energy difference
	E_{ex}	λ	E_{ex}	λ	
EAbS	2.51(0.00)	493	3.75(0.84)	330	1.24
ZAbS	2.60(0.04)	477	4.00(0.01)	310	1.40

E_{ex} is the vertical excitation energy in eV, intensity is in the parentheses, λ is the wavelength in nm, and energy difference is determined by $E_{\text{ex}}(S_2\leftarrow S_0) - E_{\text{ex}}(S_1\leftarrow S_0)$ in eV.

图 6 T_1 态二面角 $D(\text{CNNC})$ 旋转的势能剖面图Fig.6 Potential energy profile in the T_1 state along the $D(\text{CNNC})$ coordinate

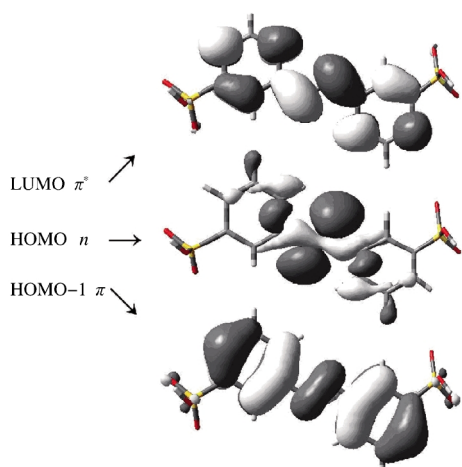


图7 EAbS 跃迁($S_1 \leftarrow S_0$, $S_2 \leftarrow S_0$)的前线轨道
Fig.7 The frontier orbitals of EAbS involved in the $S_1 \leftarrow S_0$ and $S_2 \leftarrow S_0$ transitions

HOMO: the highest occupied molecular orbital;
LUMO: the lowest unoccupied molecular orbital

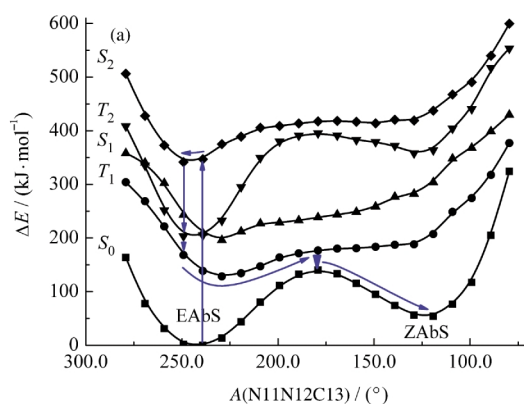
对于顺式和反式异构体, $S_1 \leftarrow S_0$ 跃迁的能量几乎相同. 顺式异构体的激发与反式的不同, 由于呈现扭转的构型使得其 $S_1 \leftarrow S_0$ 跃迁强度较低. 顺式的 $S_2 \leftarrow S_0$ 跃迁的强度就更低了, 在能量上略高于它的反式异构体. 当 EAbS 异构为 ZAbS 时, 由于从平面构型转化为非平面构型, 使其由禁阻的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁转变为略微允许的跃迁.

2.3.2 异构化途径

为了研究光致异构化途径, 通过计算基态单点的垂直激发能获得了沿着反转和旋转途径的 T_1 、 S_1 、 T_2 和 S_2 态的势能剖面.

2.3.2.1 反转途径

沿着反转途径的激发态的势能剖面如图 8(a)所示. 根据表 5 可知, $S_2 \leftarrow S_0$ 的跃迁是可行的. 在反转



途径上, 在 EAbS 一侧的 S_2 态势能剖面斜率的绝对值较大, 而在 ZAbS 一侧的曲线的斜率绝对值较小. 这一结果表明: 如果 EAbS 被激发到 S_2 态, 不能沿着 S_2 态的势能面发生异构反应; 而从 ZAbS 到势能剖面另一侧的最小值点则经历一个近似无位垒的过程. T_2 态势能剖面上, EAbS 和 ZAbS 两侧的曲线的斜率绝对值均较大. 由于需要克服较大的能垒, 因此异构化反应不可能在此态上发生. T_2 态的势能剖面, 对应 EAbS 的最小值点在 S_1 态势能剖面的下面; 也就是在 EAbS 附近, T_2 态的势能剖面与 S_1 态的存在交叉. 表明 T_2 态 $A(N11N12C13)$ 反转坐标的势能剖面为其衰变提供了一个快速通道. T_1 和 S_1 态由 EAbS 到 ZAbS 的异构化势能剖面均存在较小的能垒.

沿着反转途径, 可能的异构化途径描述如下: EAbS 吸收光能($h\nu$)从 S_0 态激发到 S_2 态, 并到达 S_2 态的最小值点, 由于 S_2 存在一个较高的能垒, 只能弛豫到较低的能态才可能发生异构化反应. 虽然 T_2 态的寿命较长, 但跃迁至 T_2 态是禁阻的, 发生这种系间窜越的可能性不大, 因此将快速弛豫到 S_1 态的最小值. S_1 态和 T_1 态的势能面非常接近, 可能通过自旋-轨道耦合等作用实现这一跃迁. 沿着 T_1 态的势能面, 在接近 S_0 态的最大值附近, 通过系间窜越到 S_0 态的势能剖面并到达 ZAbS. 此异构化途径如图 8(a)箭头标示. 沿着反转坐标的异构化途径, 由于多次的振动弛豫而产生多次的能量快速分配, 导致这种异构化的效率很低, 反应的可能性很小.

2.3.2.2 旋转途径

沿着旋转途径的激发态势能剖面如图 8(b)所示. S_2 态和 T_2 态的势能剖面均在对应于 EAbS 最小

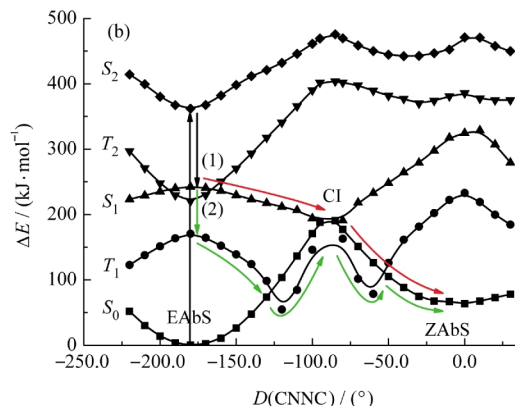


图8 3,3'-AbS 沿角 $A(N11N12C13)$ 反转坐标(a)和二面角 $D(CNNC)$ 旋转坐标(b)的激发态势能剖面

Fig.8 Potential energy profiles in the excited state for 3,3'-AbS along the $A(N11N12C13)$ inversion coordinate (a) and the $D(CNNC)$ rotation coordinate (b)

值区域的斜率的绝对值较大,由于其能垒较大使得 EAbS \rightarrow ZAbS 异构化难以在这两个激发态上发生.在 S_1 态势能剖面上,由 EAbS 异构体开始沿着旋转坐标到达 ZAbS 异构体,是一个无位垒的过程. S_0 和 S_1 态的势能剖面间存在一个圆锥交叉点(CI), S_1 态最小值的能量非常接近 S_0 态的最大值.对于 S_1/S_0 的 CI 中的二面角 $D(\text{CNNC})$ 约为 90° .在 CI 中 NN 键和 N12C13 键上的 N 原子为介于 sp/sp^2 杂化的 σ 轨道,孤对电子需要增加 p 轨道的性质,而 N 原子上的孤对电子仍要保留在平面构型中的 sp^2 轨道.沿着旋转坐标, $n\rightarrow\pi^*$ 激发占主导,随着二面角 $D(\text{CNNC})$ 旋转角度的增加,两个 N 原子上的孤对电子的耦合减弱,使得 $n\rightarrow\pi^*$ 激发在其中的一个苯环上趋于主导,也就是由于激发使得能量重新分配.因此,使得两个苯环相对扭转.

有趣的是,发现 T_1 态的势能剖面的最大值并不是在 S_0 态能垒的上面,而是低于 S_0 态势能剖面的最大值.由于 S_0 和 T_1 态的势能面在二面角 $D(\text{CNNC})$ 旋转的区域存在交叉,异构化过程可通过 $S_0-T_1-S_0$ 实现,使得热力学异构可以经过一个 $T_1\rightarrow S_0$ 系间窜越的衰退.这一异构化过程的能垒较低($21.1\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$),但需要改变其自旋多重度.

计算结果显示,沿着旋转坐标的光异构途径始于 EAbS 吸收光能由 S_0 态激发到 S_2 态,因 S_2 存在一个较高的能垒,因此经过快速的振动弛豫释放能量到达 S_1 态势能面的最低点.至此,存在两种途径:(1)沿着 S_1 态的势能剖面,经 S_1 与 S_0 态势能剖面间的 CI 可无辐射跃迁至 S_0 态的势能面的最大值,沿着 S_0 态的势能剖面而得到异构化产物 ZAbS 异构体;(2)由 S_1 态经系间窜越至 T_1 态,沿着 T_1 态的势能剖面经 S_0 和 T_1 态的交叉点到达异构化产物(图 8 (b)).

3 结 论

基于 B3LYP/6-311++G(d,p)方法,研究了 3,3'-AbS 最有效的热致和光致异构化机理.计算结果表明,沿着反转或旋转坐标存在多种异构化途径.在 S_0 态,异构化途径包含两种形式,其能垒分别为 94.2 和 $124.3\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.通过反转途径的势能剖面分析,表明总反应的过渡态 TS-in 通过角 $A(\text{N11N12C13})$ 的反转连接着两个二次过渡态,而这两个二次过渡态分别是 ZAbS 和 EAbS 的两个异构体通过

N12C13 单键的旋转发生互变异构的过渡态.因此,基态的反转途径并不是单纯的角 $A(\text{N11N12C13})$ 的反转,而是掺杂了 N12C13 键的旋转.基态的旋转途径仅为二面角 $D(\text{CNNC})$ 的旋转.计算结果证实了 EAbS 的两个苯环近似在一个平面上,而 ZAbS 是一个非平面的构型;后者的能量比前者高 $63.8\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.在 T_1 态,异构化通过二面角 $D(\text{CNNC})$ 的旋转而实现,其位垒为 $21.1\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.EAbS- T_1 和 ZAbS- T_1 的构型均为扭转的且其能量高于 S_0 态.在激发态,当激发光波长在 330 nm 时, $S_2\leftarrow S_0$ 跃迁是可以实现的,在 S_2 态上无论是沿着旋转坐标和反转坐标都存在较高的位垒而使得异构化过程不可能发生.如要发生异构化反应,则需弛豫到较低的能态 S_1 .沿着旋转途径,异构化可以经由 S_0-S_1 的圆锥交叉点很容易到达 ZAbS 异构体,也可以经由包含三线态的 $S_0-T_1-S_0$ 交叉区域发生异构化反应.沿着反转途径,在异构化过程中存在多次的振动弛豫而产生多次的能量快速分配,加之在各个态之间不存在圆锥交叉点不能进行无辐射的跃迁,导致这种异构化途径的效率很低,反应的可能性很小.

总之,3,3'-AbS 最有利的热致异构化过程是结合了旋转的反转途径;当被激发后则倾向于沿着单纯的旋转途径经由 S_0/S_1 圆锥交叉点或 $S_0-T_1-S_0$ 交叉区域实现光致异构.本文提出的偶氮苯衍生物新的异构化形式,不仅使我们更加清晰地理解偶氮苯衍生物的异构化机理,而且也丰富了先前的研究结果.

References

- 1 Muraoka, T.; Kinbara, K.; Kobayashi, Y.; Aida, T. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*: 5612
- 2 Harada, A. *Acc. Chem. Res.*, **2001**, *34*: 456
- 3 Balzani, V.; Credi, A.; Marchioni, F.; Stoddard, J. F. *Chem. Commun.*, **2001**: 1860
- 4 Ballardini, R.; Balzani, V.; Credi, A.; Gandolfi, M. T.; Venturi, M. *Acc. Chem. Res.*, **2001**, *34*: 445
- 5 Balzani, V.; Credi, A.; Venturi, M. *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, *171*: 3
- 6 Natansohn, A.; Rochon, P. *Chem. Rev.*, **2002**, *102*: 4139
- 7 Delaire, J. A.; Nakatani, K. *Chem. Rev.*, **2000**, *100*: 1817
- 8 Berg, R. H.; Hvilsted, S.; Ramanujam, P. S. *Nature*, **1996**, *383*: 505
- 9 Ikeda, T.; Tsutsumi, O. *Science*, **1995**, *168*: 1873
- 10 Rau, H. *Photochromism: molecular and systems*. Amsterdam: Elsevier, 1990: 165
- 11 Rau, H.; Laddeke, E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*: 1616

- 12 Monti, S.; Orlandi, G.; Palmieri, P. *Chem. Phys.*, **1982**, **71**: 87
- 13 Lednev, I. K.; Ye, T. Q.; Hester, R. E.; Moore, J. N. *J. Phys. Chem.*, **1996**, **100**: 13338
- 14 Lednev, I. K.; Ye, T. Q.; Matousek, P.; Towrie, M.; Foggi, P.; Neuwahl, F. V. R.; Umpathy, S.; Hester, R. E.; Moore, J. N. *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, **290**: 68
- 15 Lednev, I. K.; Ye, T. Q.; Abbot, L. C.; Hester, R. E.; Moore, J. N. *J. Phys. Chem. A*, **1998**, **102**: 9161
- 16 Hirose, Y.; Yui, H.; Sawada, T. *J. Phys. Chem. A*, **2002**, **106**: 3067
- 17 Cattaneo, P.; Persico, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1999**, **1**: 4739
- 18 Crecca, C. R.; Roitberg, A. E. *J. Phys. Chem. A*, **2006**, **110**: 8188
- 19 Blevins, A. A.; Blanchard, G. J. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, **108**: 4962
- 20 Fujino, T.; Tahara, T. *J. Phys. Chem. A*, **2000**, **104**: 4203
- 21 Fujino, T.; Arzhantsev, S. Y.; Tahara, T. *J. Phys. Chem. A*, **2001**, **105**: 8123
- 22 Gagliardi, L.; Orlandi, G.; Bernardi, F.; Cembran, A.; Garavelli, M. *Theor. Chem. Acc.*, **2004**, **111**: 363
- 23 Cembran, A.; Bernardi, F.; Garavelli, L.; Gagliardi, L.; Orlandi, G. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, **126**: 3234
- 24 Ishikawa, T.; Noro, T. *J. Chem. Phys.*, **2001**, **115**: 7503
- 25 Tiago, M. L.; Ismail-Beigi, S.; Louie, S. G. *J. Chem. Phys.*, **2005**, **122**: 94311
- 26 Ciminelli, C.; Granucci, G.; Persico, M. *Chem. -Eur. J.*, **2004**, **10**: 2327
- 27 Diau, E. W. G. *J. Phys. Chem. A*, **2004**, **108**: 950
- 28 Yeh, S. J.; JafféH, H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, **81**: 3279
- 29 Schmidt, B.; Sobotta, C.; Malkmus, S.; Laimgruber, S.; Braun, M.; Zinth, W.; Gilch, P. *J. Phys. Chem. A*, **2004**, **108**: 4399
- 30 Hagiri, M.; Ichinose, N.; Zhao, C.; Horiuchi, H.; Hiratsuka, H.; Nakayama, T. *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, **391**: 297
- 31 Wang, L. X.; Wang, X. G. *J. Mol. Struct. -Theochem*, **2007**, **847**: 1
- 32 Briquet, L.; Vercauteren, D. P.; Andre, J. M.; Perpete, E. A.; Jacquemin, D. *Chem. Phys. Lett.*, **2007**, **435**: 257
- 33 Chippendale, A. M.; McGeorge, G.; Harris, R. K.; Brennan, C. M. *Magn. Reson. Chem.*, **1999**, **37**: 232
- 34 Wei, M.; Tian, X. F.; He, J.; Pu, M.; Rao, G. Y.; Yang, H. L.; Yang, L.; Liu, T.; Evans, D. G.; Duan, X. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 3442
- 35 Marques, M. A. L.; Gross, E. K. U. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **2004**, **55**: 427
- 36 Dreuw, A.; Head-Gordon, M. *Chem. Rev.*, **2006**, **105**: 4009
- 37 Huang, Y.; Zhong, A. G.; Rong, C. Y.; Xiao, X. M.; Liu, S. B. *J. Phys. Chem. A*, **2008**, **112**: 305
- 38 Becke, A. D. *J. Chem. Phys.*, **1993**, **98**: 5648
- 39 Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B*, **1988**, **37**: 785
- 40 Biswas, N.; Umpathy, S. *J. Phys. Chem. A*, **1997**, **101**: 5555
- 41 Bauernschmitt, R.; Ahlrichs, R. *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, **256**: 454
- 42 Casda, M. E.; Jamorski, C.; Casida, K. C.; Salahub, D. R. *J. Chem. Phys.*, **1998**, **108**: 4439
- 43 Stratmann, R. E.; Scuseria, G. E.; Frisch, M. J. *J. Chem. Phys.*, **1998**, **109**: 8218
- 44 Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; *et al.* Gaussian 03, Revision B.04. Pittsburgh PA: Gaussian, Inc., 2003
- 45 Taketsugu, T.; Tajima, N.; Hirao, K. *J. Chem. Phys.*, **1996**, **105**: 1933