

六种香豆素类染料荧光光谱的量子化学研究

张 姝¹, 谢永红², 谭英雄¹, 陈国力¹, 廖显威¹

1. 四川师范大学化学与材料科学学院, 四川 成都 610066

2. 内江师范学院化学与生命科学学院, 四川 内江 641000

摘 要 采用量子化学半经验方法 AM1 对 6 种香豆素类染料的荧光光谱进行了理论研究。对各化合物优化后的构型作了振动分析, 均未出现虚频率。在此基础上, 采用单激发组态相互作用方法(CIS)计算荧光光谱, 所有计算结果与实验值基本吻合。

关键词 香豆素类染料; 荧光光谱; 量子化学; CIS

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)12-3323-04

引 言

香豆素类化合物广泛分布于高等植物中, 具有特有的生物学和生理学性质, 如抗菌、抗凝血、降压、降糖作用, 特别是某些衍生物具有抗 HIV 活性和抗肿瘤活性^[1, 2]。同时香豆素类化合物具有优异的光学特性, 是很好的荧光材料、激光染料和非线性光学材料, 并在分子器件方面具有独特的性能^[3-5]。自 20 世纪 50 年代作为商品染料推出以来, 得到了迅速的发展。该类染料属于高档次的荧光染料, 具有发射强度高、色彩鲜艳、荧光强烈等特点。主要用于纺织领域、荧光溶剂染料、荧光有机颜料^[6]。人们对香豆素类化合物荧光性质的研究也比较多, 但主要都是从实验的角度进行探讨^[7-15], 理论方面的研究相对较少^[16, 17], 本文对 6 种香豆素类染料荧光光谱进行量子化学研究, 为研究该类化合物分子结构提供了一种新的方法。

采用量子化学半经验方法 AM1 对六种香豆素类染料(其结构式见图 1)进行了构型优化, 通过振动分析对这六种构型进行了真实性验证, 对电子光谱性质进行了理论计算。

1 量子化学计算原理和研究方法

香豆素类荧光染料的染色原理与其荧光光谱有密切关系。荧光产生的机理可简单表述为



即电子从第一激发单重态跃迁回基态所产生的降级辐射。本文采用 AM1 方法对六种化合物进行几何构型全参数

优化, 对优化后的构型进行振动分析, 在此基础上利用单激发组态相互作用方法(CIS)计算电子光谱。

在计算电子光谱时, 选用 20 个高占据轨道和 20 个低占据轨道, 加上参考态(以基态为参考态)共 801 个组态(简记为 20×20)。经过 CIS 方法计算, 求得基态到各激发态的垂直跃迁能及相应的振动强度, 此即电子光谱的理论计算值。

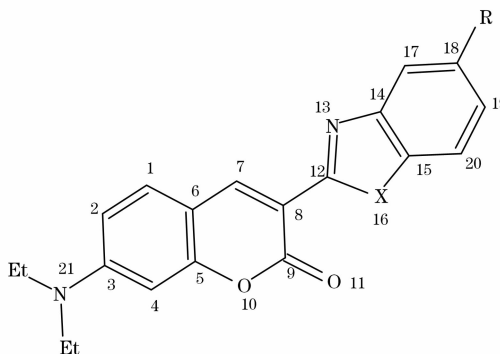


Fig. 1 Molecular structure of coumarin

化合物编号	L-1	L-2	L-3	L-4	L-5	L-6
R	Cl	CH ₃	H	Cl	H	H
X	O	O	O	S	CONH	NH

2 结果与讨论

2.1 几何构型

香豆素类荧光染料的结构特点是分子具有很好的平面

收稿日期: 2008-12-12, 修订日期: 2009-03-16

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(20134020)和四川省教育厅重点科研项目(2003A086)资助

作者简介: 张 姝, 1972 年生, 四川师范大学化学与材料科学学院副教授 e-mail: zhangshu1972@126.com

Table 1 Total energy, heat of formation and convergent gradient of the six compounds

Compounds	Total energy/(kJ · mol ⁻¹)	Heat of formation/(kJ · mol ⁻¹)	Convergent gradient/(kcal · mol ⁻¹ · Å ⁻¹)
L-1	-439 806. 15	-2. 81	0. 001
L-2	-420 026. 36	-10. 12	0. 001
L-3	-404 913. 81	40. 66	0. 001
L-4	-427 705. 87	80. 35	0. 001
L-5	-438 816. 55	-40. 87	0. 001
L-6	-395 349. 27	140. 49	0. 001

Table 2 Some structural parameters of the six compounds

Compounds	Bond length/?	Bond angles/(°)	Torsion angles/(°)
L-1	C ₁ -C ₂ =1. 377	∠C ₂ -C ₁ -C ₆ =120. 258	∠C ₂ -C ₁ -C ₆ -C ₇ =179. 476
	C ₈ -C ₁₂ =1. 448	∠C ₂ -C ₃ -N ₂₁ =120. 946	∠C ₇ -C ₈ -C ₁₂ -N ₁₃ =20. 237
	C ₁₂ -O ₁₆ =1. 436	∠C ₁₂ -O ₁₆ -C ₇₅ =104. 043	
	C ₃ -N ₂₁ =1. 392		
L-2	C ₁ -C ₂ =1. 377	∠C ₂ -C ₁ -C ₆ =121. 393	∠C ₂ -C ₁ -C ₆ -C ₇ =179. 944
	C ₈ -C ₁₂ =1. 448	∠C ₂ -C ₃ -N ₂₁ =120. 931	∠C ₇ -C ₈ -C ₁₂ -N ₁₃ =1. 331 8
	C ₁₂ -O ₁₆ =1. 423	∠C ₁₂ -O ₁₆ -C ₇₅ =104. 064	
	C ₃ -N ₂₁ =1. 392		
L-3	C ₁ -C ₂ =1. 381	∠C ₂ -C ₁ -C ₆ =121. 053	∠C ₂ -C ₁ -C ₆ -C ₇ =-179. 891
	C ₈ -C ₁₂ =1. 449	∠C ₂ -C ₃ -N ₂₁ =118. 497	∠C ₇ -C ₈ -C ₁₂ -N ₁₃ =-0. 243 9
	C ₁₂ -O ₁₆ =1. 424	∠C ₁₂ -O ₁₆ -C ₇₅ =104. 084	
	C ₃ -N ₂₁ =1. 423		
L-4	C ₁ -C ₂ =1. 377	∠C ₂ -C ₁ -C ₆ =121. 252	∠C ₂ -C ₁ -C ₆ -C ₇ =-179. 905
	C ₈ -C ₁₂ =1. 453	∠C ₂ -C ₃ -N ₂₁ =120. 897	∠C ₇ -C ₈ -C ₁₂ -N ₁₃ =-0. 466 7
	C ₁₂ -S ₁₆ =1. 737	∠C ₁₂ -S ₁₆ -C ₇₅ =91. 112	
	C ₃ -N ₂₁ =1. 384		
L-5	C ₁ -C ₂ =1. 377	∠C ₂ -C ₁ -C ₆ =121. 236	∠C ₂ -C ₁ -C ₆ -C ₇ =-179. 299
	C ₈ -C ₁₂ =1. 468	∠C ₂ -C ₃ -N ₂₁ =120. 815	∠C ₇ -C ₈ -C ₁₂ -N ₁₃ =-42. 446
	C ₁₂ -C ₁₆ =1. 506	∠C ₁₆ -C ₁₂ -N ₇₅ =123. 177	
	C ₃ -N ₂₁ =1. 385		
L-6	C ₁ -C ₂ =1. 378	∠C ₂ -C ₁ -C ₆ =121. 226	∠C ₂ -C ₁ -C ₆ -C ₇ =179. 962
	C ₈ -C ₁₂ =1. 461	∠C ₂ -C ₃ -N ₂₁ =120. 914	∠C ₇ -C ₈ -C ₁₂ -N ₁₃ =0. 075
	C ₁₂ -N ₁₆ =1. 413	∠C ₁₂ -N ₁₆ -C ₇₅ =106. 677	
	C ₃ -N ₂₁ =1. 393		

性, 且具有较大的离域 π 键。表 1 和表 2 分别列出了 6 种化合物的能量参数和构型参数。

由表 2 数据可知, 从键长来看, 在 6 种化合物中, C₁-C₂ 的键长均比正常的 C-C 单键 1.540 Å 短, 同时比正常的 C=C 双键 1.340 Å 长, 说明电子发生了部分离域。同时, 也可以看出, 在 L-2, L-3, L-4, L-6 四种物质中, 其二面角 ∠C₇-C₈-C₁₂-N₁₃ 分别为: 1.331 8°, -0.243 9°, -0.466 7°, 0.075°。由这些数据可知, 在这 4 种化合物中, 各环几乎处于同一个平面, 符合荧光物质一般具有刚性平面这一特点, 故可能会增加体系的荧光强度。

2.2 振动分析

判断分子是否处于稳定构型的一个重要方法是看它的振动光谱是否出现虚频率^[18], 对上述 6 种化合物进行振动分析, 其振动光谱均未出现虚频率, 说明所得优化构型基本合理。

表 3 列出了 6 种化合物分子的振动光谱数据, 给出了每个分子 3 个最小振动频率和强度。

Table 3 Vibrational analyses of the six compounds

Compounds	Frequency/cm ⁻¹			Intensity/(kcd · mol ⁻¹)		
L-1	13. 94	17. 20	22. 89	0. 008	0. 410	0. 137
L-2	11. 40	17. 72	21. 50	0. 603	0. 649	0. 116
L-3	11. 41	21. 40	35. 05	0. 635	0. 182	0. 899
L-4	13. 95	20. 41	36. 92	0. 318	1. 379	0. 298
L-5	18. 76	25. 30	35. 50	1. 375	0. 084	0. 615
L-6	15. 33	21. 82	22. 31	0. 275	0. 590	0. 913

2.3 前线分子轨道能量

有机分子的电子光谱(包括荧光光谱)与前线区域轨道能量, 特别是 HOMO 与 LUMO 之间的能级差 ΔE 有很大关系。

TOMO, SOMO, HOMO 分别表示第四、第三、次高、最高占有轨道, LUMO, SUMO, TUMO, FUMO 分别表示最低、次低、第三、第四空轨道。由表 4 可以看出由于 6 种化合物均含离域 π 键, 故 HOMO 与 LOMO 的能级差 ΔE 较小,

因此离域 π 电子容易激发, 如果完全忽略电子交换积分 K_{ij} 和库仑积分 J_{ij} , 则可由 ΔE 值估算从 HOMO 到 LUMO 的垂直跃迁能^[19]。

表 4 数据显示, 6 种物质的 ΔE 均在 8.16~8.38 eV 之间, 由此可以推测, 这 6 种化合物的荧光光谱均落在可见光区。

2.4 荧光光谱

采用单激发组态相互作用(CIS)方法, 分别取 20 个占有轨道、20 个未占有轨道, 加上参考态共计 801 个组态, 计算

6 种化合物的电子光谱, 结果见表 5。所得结果与实验值基本一致。

由表 5 可以看出, L-4 的荧光波长最长, 因为 L-4 中含有 S 和 Cl, S 和 Cl 的孤对电子与环上离域 π 键可形成更大的共轭体系, 即 $P-\pi$ 共轭。另外, 由于 S 的电负性较 Cl 和 O 要小, $P-\pi$ 共轭的趋势更大, 这样就使得其 ΔE 变小, 从而波长也就变大, 发生谱线红移。相反, 在 L-3 和 L-5 中, 由于 R(H)并没有参加共轭体系, 故其共轭效应相对弱一些, 所以激发光波长也就较小。

Table 4 FMO energy of the six compounds (eV)

Compounds	FOMO	TOMO	SOMO	HOMO	LUMO	SUMO	TUMO	FUMO	ΔE
L-1	-9.817	-9.564	-9.373	-8.560	-1.310	-0.283	-0.003	0.007	8.250
L-2	-9.753	-9.295	-9.157	-8.424	-1.202	-0.022	0.073	0.388	8.222
L-3	-9.818	-9.56	-9.45	-8.783	-1.405	-0.181	-0.067	0.322	8.378
L-4	-9.824	-9.327	-8.788	-8.411	-1.249	-0.273	0.009	0.044	8.162
L-5	-9.696	-9.501	-9.037	-8.290	-1.057	-0.394	-0.034	0.288	8.233
L-6	-9.822	-9.034	-8.856	-8.278	-1.117	-0.020	0.196	0.523	8.161

Table 5 Electronic spectra of the six compounds

Compounds	HOMO	LUMO	Transition component	Coefficient	$\lambda/\text{nm}(\text{cal.})$	$\lambda/\text{nm}(\text{exp.})$
L-1	(66)	(67)	(66)-(67)	0.617	416.5	448 ^[6]
L-2	(66)	(67)	(66)-(67)	0.808	420.8	448 ^[6]
L-3	(63)	(64)	(63)-(64)	0.602	409.0	448 ^[6]
L-4	(66)	(67)	(66)-(67)	0.613	421.6	471 ^[6]
L-5	(68)	(69)	(68)-(69)	0.536	411.3	468 ^[6]
L-6	(63)	(64)	(63)-(64)	0.603	419.9	448 ^[6]

3 结 论

香豆素类荧光染料一般均有共轭 π 键, 因其结构不同, 其共轭程度有所差异。共轭 π 键的大小, 对其荧光光谱有较

大的影响。通过对其荧光光谱的研究, 可进一步推测或确定其结构。用量子化学半经验方法处理的结果与实验值基本吻合。由于理论值是以理想气体分子模型计算所得, 而实验值却与实验条件有关, 故产生一定的误差是允许的。

参 考 文 献

- [1] ZHU Li-shen, WANG Xin-hua, FENG Guo-xing(朱立慎, 王新华, 冯国兴). Speciality Petrochemicals(精细石油化工), 1991, (5): 14.
- [2] QI Gang(祁刚). Anhui Chemical Industry(安徽化工), 2006, (2): 32.
- [3] SUN Y F, SONG H C, SUN X Z, et al. Chin. J. Org. Chem, 2003, 23: 162.
- [4] Krasovitskii B M, Boiotti B M. Materials, 1998, 10(8): 663.
- [5] Hercuies D M. Fluoreacence and Phosphorescence Analysis. New York: Interscience Publishers, 1996.
- [6] ZHI Shuang, WEN Wei-dong, YANG Gui-fang, et al(智双, 温卫东, 杨桂芳, 等). Dyestuffs and Coloration(染料与染色), 2005, 42(8): 24.
- [7] XIAO Jin-ping, ZHU Bai-jun, JIN Ke-gang, et al(肖锦平, 竹百均, 金可刚, 等). Dyestuffs and Coloration(染料与染色), 2007, 44(4): 19.
- [8] ZHAO Yu-ling, YU Tian-zhi(赵玉玲, 俞天智). Journal of Molecular Science(分子科学学报), 2007, 23(1): 64.
- [9] CHEN Yue, LI Xiao-tian, Gulimi-Na, et al(陈悦, 李晓天, 古丽米娜, 等). Chemical Journal of Chinese Unversities(高等学校化学学报), 2006, 27(3): 397.
- [10] MENG Xiang-ming, CHEN Xiao-yun, FU Yao, et al(孟祥明, 陈孝云, 傅尧, 等). Progress in Chemistry(化学进展), 2008, 20(12): 2034.
- [11] MA Xiang-xia, HE Xi-wen, ZHANG Mo, et al(马向霞, 何锡文, 张茉, 等). Chemical Journal of Chinese Unversities(高等学校化学学报), 2006, 27(7): 1237.

- [12] MA Wen-hui, PENG Xiao-jun, XU Qun, et al(马文辉, 彭孝军, 徐 群, 等). Progress in Chemistry(化学进展), 2007, 19(9): 1258.
- [13] LI Fang, SUN Xiang-ying(李 芳, 孙向英). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2008, 28(9): 2165.
- [14] WANG Huan, XUE Teng, ZHANG Ai-jian, et al(王 欢, 薛 腾, 张爱健, 等). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 2006, 27(6): 1135.
- [15] GUO Hang-ming, LIU Wei-min, SHENG Rui-long, et al(郭航鸣, 刘卫敏, 盛瑞隆, 等). Imaging Science and Photochemistry(影像科学与光化学), 2008, 26(6): 468.
- [16] WANG Yi-lei, WU Guo-shi(王溢磊, 吴国是). Acta Physico-Chimica Sinica(物理化学学报), 2007, 23(12): 1831.
- [17] DAI Zhao-hua, WU Shi-kang(戴赵华, 吴世康). Acta Physico-Chimica Sinica(物理化学学报), 1999, 15(12): 1076.
- [18] Hehre W J, Radom L, Pople J A. *Ab Initio* Molecular Orbital Theory. New York: John Wiley & Sons, 1986. 227.
- [19] XU Guang-xian, LI Le-min, WANG De-min(徐光宪, 黎乐民, 王德民). Fundamental Principle of Quantum Chemistry and *Ab Initio* Calculation Method(量子化学: 基本原理和从头计算法). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 1985. 786.

Quantum Chemistry Study on Fluorescence Spectra of Six Coumarin Dyes

ZHANG Shu¹, XIE Yong-hong², TAN Ying-xiong¹, CHEN Guo-li¹, LIAO Xian-wei¹

1. College of Chemistry and Material Science, Sichuan Normal University, Chengdu 610066, China

2. College of Chemistry and Life Science, Neijiang Normal University, Neijiang 641000, China

Abstract A theoretical study on fluorescence spectra of six coumarin dyes is given in the present paper. Their geometric configurations were optimized by semi-empirical method AM1. For all optimal configurations, there is no imaginary frequency in vibrational analysis. On this basis, the electronic spectra were calculated by CIS method. All the calculated results are basically consistent with experimental values.

Keywords Coumarin dyes; Fluorescence spectra; Quantum chemistry; CIS

(Received Dec. 12, 2008; accepted Mar. 16, 2009)