

N' - 芳基 - N, N - 二乙基乙二胺衍生物 荧光光谱的理论研究

王莹

(四川理工学院化学与制药工程学院, 四川 自贡 643000)

摘要:采用量子化学密度泛函(B3LYP)方法在 6-31g 水平上对 3 种 N' - 芳基 - N, N - 二乙基乙二胺衍生物进行构型优化,经振动分析,未出现虚频率。在此基础上用 TD - DFT 方法计算了 3 种化合物的荧光激发波长,然后用 CIS 组态相互作用方法分别优化了 3 种化合物在激发态的构型,并对其荧光发射光谱进行了计算。计算结果显示,激发与发射光谱与实验值符合的很好。

关键词:N' - 芳基 - N, N - 二乙基乙二胺衍生物; 荧光光谱; CIS

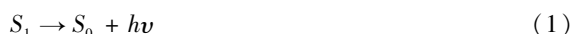
中图分类号:0641

文献标志码:A

有机荧光物质是一种具有特殊结构的、荧光活性的化合物。自二十世纪初以来,有机荧光材料广泛用于造纸、纺织、塑料着色及印刷颜料^[1-2]。芳香族胺类化合物分子具有刚性结构和一定的共轭的同时还存在供电子基团,使该类化合物呈现出良好的荧光活性。本文计算了 3 种 N' - 芳基 - N, N - 二乙基乙二胺衍生物气相的荧光激发与发射光谱。3 种衍生物的结构如图 1(a) ~ 图 1(c)所示。

1 量子化学计算原理与研究方法

荧光物质分子一般具有刚性平面结构,且具有离域大 π 键,荧光产生机理可简单表述为



即电子从第一激发态跃迁回基态所产生的降级辐射。我们以理想气体分子模型为基础,分别采用 B3LYP/6-31g 方法对 3 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,并在此基础上利用含时密度泛函理论 TD - DFT 方法计算荧光激发光谱。以稳定态分子模型为基础,在 6-31g 基组水平下,

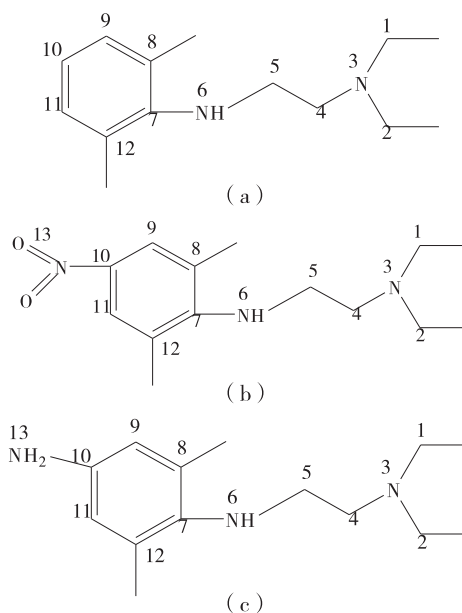


图 1 3 种衍生物的结构

用单激发组态相互作用方法(CIS)对它们的激发态构型进行了优化,并用 TD - DFT 方法计算了它们的荧光发射光谱。

收稿日期:2012-08-21

基金项目:四川理工学院人才科研项目(2009XJKRL001)

作者简介:王莹(1976-),女,吉林长春人,副教授,博士,主要从事非线性动力学及有机物谱学方面的研究,(E-mail) wangying5451103@sohu.com

2 结果与讨论

2.1 几何构型

强荧光物质的结构特点是分子具有刚性平面, 有较大离域 π 键, 且有最低单电子激发态 $\pi - \pi^*$, 表 1 列出了 3 种化合物的构型参数。几何构型优化结果表明, 上述 3 种化合物的构型基本具有上述特征。

2.2 振动分析

判断分子是否是稳定构型的一个重要方法是看它的振动光谱中是否出现虚频率^[3]。对上述 3 种化合物的优化构型作振动分析, 在其振动光谱中均未出现虚频率, 说明构型优化基本合理。表 2 列出了每一种化合物

的 3 个最小振动频率和强度。

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 有很大的关系。表 3 列出了这 3 种分子的前线区域轨道能量。其中 FOMO、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 3 可以看出 4 种化合物均含离域 π 键, HOMO 与 LUMO 能级差 ΔE 较小, 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 J_{ij} 积分, 则可由 ΔE 值估算从 HOMO 到 LUMO 的垂直跃迁能^[4-5]。

表 1 3 种化合物的部分结构参数

化合物	键长 (nm)	键角 ($^\circ$)	二面角 ($^\circ$)
1	6-7=0.1421	$\angle 6-7-8=119.8$	$\angle 6-7-8-12=177.4$
	7-8=0.1418	$\angle 6-7-12=120.8$	$\angle 6-7-8-9=-179.4$
	9-10=0.1396	$\angle 8-9-10=121.5$	
2	6-7=0.1392	$\angle 6-7-8=117.4$	$\angle 9-10-11-13=-178.8$
	7-8=0.1433	$\angle 6-7-12=123.1$	$\angle 6-7-8-9=-179.9$
	9-10=0.1389	$\angle 9-10-13=119.6$	$\angle 14-13-15-10=-179.9$
	10-13=0.1447	$\angle 11-10-13=119.6$	
3	6-7=0.1432	$\angle 6-7-8=120.3$	$\angle 9-10-11-13=-179.6$
	7-8=0.1415	$\angle 6-7-12=119.7$	$\angle 6-7-8-9=-178.3$
	9-10=0.1406	$\angle 9-10-13=120.9$	
	10-13=0.1389	$\angle 11-10-13=120.9$	

表 2 3 种化合物的振动分析

化合物	频率 (cm^{-1})				振动强度 ($\text{km} \cdot \text{mol}^{-1}$)	
1	16.47	20.18	42.46	0.0243	0.0204	0.0740
2	18.24	23.97	28.88	1.2780	0.1893	0.8579
3	11.77	25.96	37.44	0.1544	0.1356	0.3878

表 3 3 种化合物的前线轨道能量 (eV)

化合物	FOMO	TOMO	SOMO	HOMO	LUMO	SUMO	TUMO	FUMO	ΔE
1	-11.962	-11.915	-10.277	-10.093	-0.182	0.077	2.639	3.025	9.911
2	-12.185	-11.604	-10.616	-10.578	-0.235	-0.082	2.543	3.031	10.343
3	-11.674	-11.193	-10.848	-10.628	-0.190	-0.152	2.495	3.279	10.438

2.4 荧光光谱

以稳定态构型为基础, 分别计算了这 3 种化合物的荧光激发光谱, 并与实验值进行了比较, 结果见表 4。利用单激发组态相互作用 (CIS) 方法, 分别优化

了 3 种化合物的激发态构型, 在此基础上计算了 3 种化合物的荧光发射光谱, 并与实验值进行了比较, 结果见表 5。

表4 3种化合物的荧光激发光谱

化合物	跃迁	跃迁系数	激发波长(nm) / cal.	激发波长(nm) / exp. [6]	相对误差(%)
1	(61) → (62)	0.2330	299	276.8	7.42
2	(72) → (73)	0.1617	310	321.4	3.68
3	(65) → (66)	0.5031	315	327.1	3.84

表5 3种化合物的荧光发射光谱

化合物	跃迁	跃迁系数	发射波长(nm) / cal.	发射波长(nm) / exp. [6]	相对误差(%)
1	(61) → (62)	0.3100	353	366.6	3.85
2	(72) → (73)	0.0379	444	465.1	4.75
3	(65) → (66)	0.7176	382	357.6	6.39

3 结论

由表4及表5可见,文中计算数据与实验值比较,荧光激发光谱的计算数据相对误差为3.84%~7.42%。荧光发射光谱的计算数据相对误差为3.85%~6.39%,与文献值基本符合。

参考文献:

- [1] 杨冰,李璇,徐创霞,等.有机荧光材料研究进展[J].化学研究与应用,2003,15(1):11-16.
- [2] 陈荣圻.纺织纤维用荧光增白剂的现状与发展[J].印染助剂,2005,22(7):1-11.
- [3] Hehre W J, Radom L, Pople J A. Ab Initio Molecular Orbital Theory[M]. New York: John Wiley & Sons, 1986.
- [4] 王莹. 4种喹诺酮类药物分子荧光光谱的量子化学研究[J]. 四川理工学院学报:自然科学版, 2010, 23(5): 570-571.
- [5] 徐光宪,黎乐民,德民.量子化学基本原理和从头计算方法(中册)[M].北京:科学出版社,1985.
- [6] 努尔买买提·库达巴尔地,吐尔洪·买买提,穆赫塔尔·伊米尔艾山.N'-芳基-N,N-二乙基乙二胺衍生物的合成及荧光性质研究[J].化学研究与应用,2011,23(2):239-243.

Study on Fluorescence Spectra of the Three N-[2-(diethylamino)ethyl]-2',6'-Xylidine Derivatives

WANG Ying

(School of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China)

Abstract: The fluorescence spectra of the N-[2-(diethylamino)ethyl]-2',6'-xylidine and its derivatives are studied. Geometric configurations of the three compounds are optimized by DFT method of quantum chemistry on basis set B3LYP/6-31g. There is no imaginary frequency in vibrational analysis. Their excitation spectra are calculated by TD-DFT method. Furthermore, geometric configurations in excited state of the three compounds are optimized by CIS method. Based on the excited configuration emission spectra are also calculated. All the calculated results are in good agreement with experimental values.

Key words: derivatives of N-[2-(diethylamino)ethyl]-2',6'-xylidine; fluorescence spectra; CIS