

# N,N-二甲基苯胺和苯醌间光诱导电荷转移\*

万华平<sup>a</sup>, 李象远<sup>b\*\*</sup>, 段晓惠<sup>b</sup>, 周立新<sup>a\*\*</sup>

( a. 福州大学化学系, 福州 350002; b. 四川大学化工学院, 成都 610065 )

**摘要:** 研究了 N,N-二甲基苯胺和苯醌间光诱导电荷转移的溶剂效应. 首先在 B3LYP/6-31G\*\* 水平上对给体和受体进行构型优化, 然后采用优化的给受体构型在 C<sub>s</sub> 对称性下计算得到两种相对稳定的复合物构象 P 和 T. 在 CIS/6-31 + G\*\* 水平上计算复合物气相激发态. 结果发现, 构象 P 的第三单重激发态发生分子间的完全电荷分离, 构象 T 的第三激发单重态发生分子间的部分电荷分离. 在上述同样水平上计算复合物溶剂条件下的激发态性质, 与气相结果相比表明, 溶剂中两种构象的第三单重激发态均发生完全电荷分离, 吸收光谱均发生较大红移.

**关键词:** 光诱导电荷转移; 溶剂效应; 偶极矩; 光谱

中图分类号: O641 文献标识码: A

## Photoinduced Charge Transfer between N,N-dimethylaniline and Quinone\*

Wan Huaping<sup>a</sup>, Li Xiangyuan<sup>b\*\*</sup>, Duan Xiaohui<sup>b</sup>, Zhou Lixin<sup>a\*\*</sup>

( a. Department of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou 350002;

b. College of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065 )

**Abstract** The solvent effect on the photoinduced charge transfer between N,N-dimethylaniline and quinone has been investigated. Geometries of the isolated donor and acceptor have been optimized using B3LYP/6-31G\*\* method. Two relative stable conformers P and T of the complex have been obtained with the symmetry of C<sub>s</sub>. Excited states of the complex have been calculated at the level of CIS/6-31 + G\*\* in the gas phase. The results indicate that the complete charge separation within the complex occurs in the third excited singlet state of P, but only partial charge transfer for the same excited state of T. At the same basis level, excited states of the complex in the solution have been investigated. Comparing the results in the solution with the gas-phase ones, the charge separation of the third excited singlet states of both conformers is found fairly well. The absorption spectrum in the solution has a large red shift.

**Keywords** Photoinduced charge transfer, Solvent effect, Dipole moment, Spectrum

### 1 引言

溶液中电子给体和受体之间的光诱导电荷转移反应在许多化学和生物过程中起着重要作用<sup>[1-6]</sup>, 理解这些反应已成为当今物理化学最活跃的研究课

题之一<sup>[7]</sup>. 溶剂不仅会影响化学反应的机理和反应速率, 同时也会影响溶质分子的电荷分布和电子光谱等. 在溶剂条件下, 由于溶质与极性溶剂的相互作用对体系电子态能量贡献的差别, 体系的电子光谱将发生红移或者蓝移. 因此, 在讨论溶液中光诱导电

\* Project supported by the Key Project of Chinese Ministry of Education ( 02054 ), Fujian Natural Science Foundation ( E0210014 ), and the Technology Foundation of the Universities and Colleges in Fujian Province ( JA02141 ).

\*\* Corresponding author, E-mail: xyli@scu.edu.cn lxzhou@mail@163.net

Received 10 December 2003; in final form 20 April 2004.

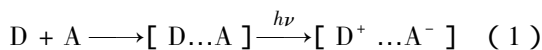
子转移时需要考虑溶剂效应. 由于在电子跃迁过程中, 存在着溶剂的核构型来不及随溶质的电荷分布而改变的非平衡溶剂化问题. 特别是与气相相比, 非平衡溶剂化能的存在将改变体系的能级高低甚至能级顺序时, 非平衡溶剂化能的处理就显得更为重要.

Marcus、Mataga 和 Aguilar 等在非平衡溶剂化能的处理方面做了大量的工作<sup>[8-10]</sup>. 最近, 李象远等从连续介质理论的基本原理出发, 对非平衡溶剂化理论进行重新推导, 建立了不同于传统理论的理论模型<sup>[11]</sup>. 本工作将采用这一理论, 结合偶极自洽反应场( SCRF/Dipole )<sup>[12-14]</sup>方法来处理光诱导电荷分离过程的溶剂效应.

本工作设计了 N,N-二甲基苯胺-苯醌体系, 以模拟生物体系内一类分子间电子转移问题. N,N-二甲基苯胺通常作为许多物质和染料的中间体, 同时也是新陈代谢的一种代谢物. 在其作为电子给体<sup>[15]</sup>, 苯醌类化合物作为电子受体, 模拟自然界绿色植物的光合作用方面得到广泛的研究<sup>[16,17]</sup>.

## 2 计算方法及理论

用从头算研究 N,N-二甲基苯胺( D )和苯醌( A )分子间的电荷转移, 反应式为:



单体及复合物的基态是在 B3LYP/6-31G\*\* 的水平上进行优化. 采用  $C_s$  对称性限制下计算复合物的稳定构型. 在 CIS/6-31 + G\*\* 水平上对复合物稳定构型进行激发单重态和三重态计算.

溶剂效应采用偶极自洽反应场( SCRF/Dipole )方法, 所用的溶质分子半径通过其气相分子的体积

计算得到. 假设溶质分子的点偶极子处于半径为  $a$  的球孔穴中, 此溶质真空孔穴半径被介电常数为  $\epsilon$  的介质包围, 光激发使点偶极矩从  $\mu_1$  变为  $\mu_2$ , 得到吸收光谱溶剂化位移表达式为<sup>[10]</sup>

$$\Delta h\nu_{ab} = \frac{1}{2} (R\mu_1 + R_{op}\mu_2) (\mu_1 - \mu_2) \quad (2)$$

其中,

$$R = \frac{1}{a^3} \frac{2(\epsilon - 1)}{2\epsilon + 1}, \quad R_{op} = \frac{1}{a^3} \frac{2(n^2 - 1)}{2n^2 + 1}$$

$n$  为溶剂的折射率.

本工作计算用 Gaussian98 程序包完成<sup>[18]</sup>.

## 3 结果与讨论

### 3.1 构型优化

在 B3LYP/6-31G\*\* 水平上对 N,N-二甲基苯胺和苯醌进行构型优化, 得到稳定构型的对称性分别是  $C_s$  和  $D_{2h}$ . 然后在上述水平采用优化的单体构型在  $C_s$  对称性限制下优化两种复合物构象 P 和 T (如图 1 图中给出了核构型坐标方向), 通过改变上下两苯环中心距离  $d$  构造势能面( 见图 2 ), 得到两种稳定构象, 稳定构象 P 的两苯环中心距离  $d = 0.38$  nm, 稳定化能为 11.0 kJ/mol. 稳定构象 T 的两苯环中心距离  $d = 0.40$  nm, 稳定化能为 8.4 kJ/mol. 这两者间的距离和能量差异可能是由于 P 构象中两个苯环平面重叠较好以及苯醌中的氧和 N,N-二甲基苯胺基中的氢存在微弱的氢键作用所致. 两构象自然键轨道( 简称 NBO )电荷分布分析表明, 在构象 P 中, 给体部分的电荷为 0.030, 受体部分的电荷为 -0.030; 在构象 T 中, 给体部分的电荷为 0.005. 两构象的基态偶极矩如表 1 所示.

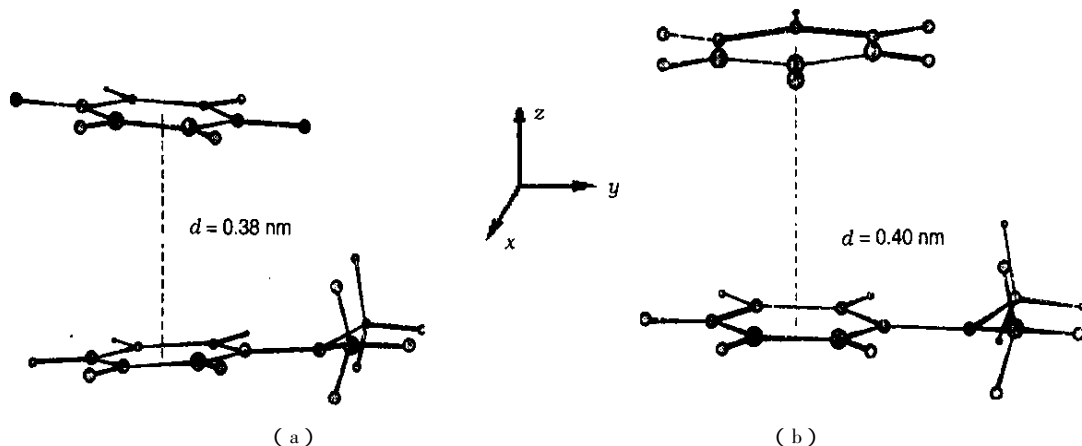


图 1 复合物构象 P (a) 和 T (b)

Fig. 1 Conformers P (a) and T (b) of the complex

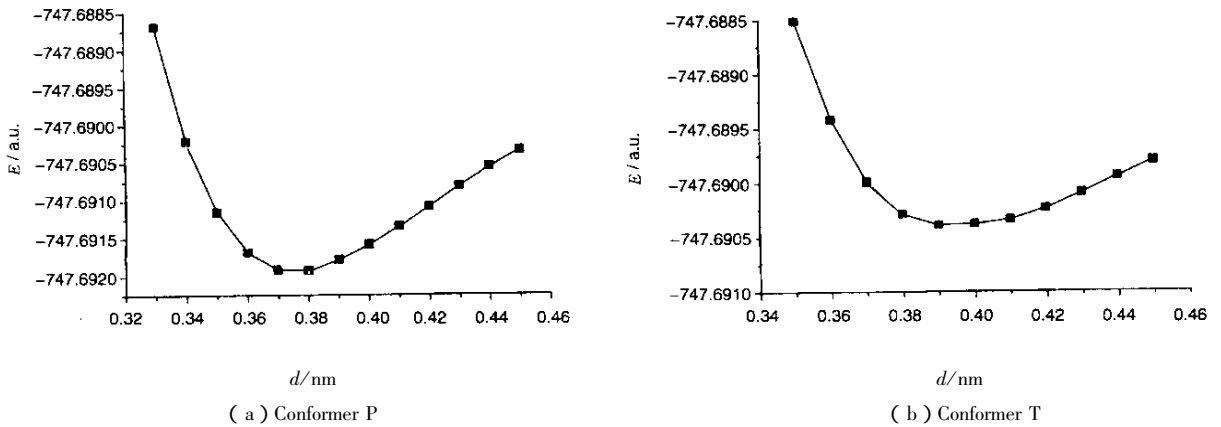


图2 分子间距与能量的关系

Fig.2 Total energy vs. center-center distance

表1 基态偶极矩  $\mu$  (Debye)Table 1 Dipole moment  $\mu$  (Debye) for ground states of the complex

Conformations	$\mu_x$	$\mu_y$	$\mu_z$	$\mu_{total}$
P	1.41	-1.60	0.0	2.13
T	-1.47	1.07	0.0	1.82

### 3.2 激发态

用 CIS/6-31 + G\*\* 方法计算两种稳定复合物构象的激发态,气相计算结果列于表 2。由 NBO 电荷分布分析可知,复合物构象 P 和 T 的  $S_1$  和  $S_2$  都是局域激发,偶极矩与基态的相比变化很小(见表 2)。

表2 络合物的气相激发能

Table 2 The excited state energy of the complex in gas phase

	State	$\Delta E/eV$	$f$	$ \Delta e $	$\mu_x$	$\mu_y$	$\mu_z$	$\mu_{total}$
P	$S_1$	3.93	0.0	0.002	0.92	-0.13	0.0	0.93
	$S_2$	4.13	0.0	0.002	1.99	-2.15	0.0	2.93
	$S_3$	4.38	0.04	0.974	-6.19	-14.33	0.0	15.61
T	$S_1$	3.92	0.0	0.001	-1.36	0.91	0.0	1.63
	$S_2$	4.11	0.0	0.001	-1.36	0.90	0.0	1.63
	$S_3$	4.62	0.0	0.730	3.04	12.57	0.0	12.93

$\Delta E$  is the energy difference of the excited and ground states.  $f$  is oscillator strength.  $\Delta e$  is the value of charge transferred.

$\mu$  is dipole moment.

### 3.3 溶剂效应

本工作用 SCRF/Dipole 模型结合 CIS/6-31 + G\*\* 方法计算溶剂条件下复合物的激发态,并在球孔穴和点偶极近似下用式(2)计算光谱溶剂化位移。用水( $\epsilon = 78.5, n = 1.33$ )<sup>[19]</sup>和甲基氰( $\epsilon = 36.64, n = 1.34$ )<sup>[19]</sup>作溶剂,由气相体积计算得到构象 P 的孔

与  $S_1$  和  $S_2$  不同,  $S_3$  发生分子间电荷转移。在 P 构象中, N,N-二甲基苯胺所带的净电荷为 0.97, 苯醌部分为 -0.97; 在 T 构象中, N,N-二甲基苯胺所带的净电荷为 0.73, 苯醌部分为 -0.73。与基态相比,  $S_3$  发生了电荷从 N,N-二甲基苯胺向苯醌的转移, 其中, P 构象电荷转移更为完全, 而 T 构象只发生了部分电荷转移。从前线轨道分析可知, 在  $S_3$  态中, 电子从最高占据分子轨道(HOMO)向最低未占据分子轨道(LUMO)跃迁, 其中 HOMO 定域在 N,N-二甲基苯胺分子部分, 苯醌分子则提供 LUMO。

穴半径为 5.02 Å, 构象 T 的孔穴半径为 5.12 Å。在溶剂中两种构象 P 和 T 的基态和激发态的计算结果列于表 3。从表 3 中可知, 在溶剂水和甲基氰中构象 P 和 T 的  $S_3$  都发生了完全电荷转移, 构象 P 中电荷从给体向受体转移 0.96 e, 构象 T 中转移 0.98 e。激发态的偶极矩比基态明显增加。同表 2 相比较, 表 3

中溶剂构型 T 由气相中的部分电荷转移转变为完全电荷转移,这说明极性溶剂的存在促使构象 T 的  $S_3$  发生电荷完全分离。 $S_3$  态的偶极矩发生了较大变化,尤其是构象 T,在无溶剂情况下的偶极矩是 12.93 D,在水中增加到 19.64 D,这主要是由于电荷发生完全转移所致。构象 P 在溶剂中的电荷分离与气相中基本相同。偶极矩在溶剂中变化稍小,在气相是

15.61 D,在溶剂水中是 18.64 D,这种变化是极性溶剂的反应场对极性溶质的作用所引起。

用 SCRF/Dipole 模型结合 CIS/6-31 + G\*\* 方法计算非平衡溶剂化理论校正后的光谱溶剂化位移的结果表明(见表 4),溶剂中光谱发生了较大红移。在水溶剂中构象 P、T 光谱位移分别是 0.31 和 0.32 eV,甲基氰中的光谱位移与水中的基本一致。

表 3 溶液中第三单重激发态的偶极矩 (Debye)

Table 3 Dipole moment of the third excited singlet state in the solution (Debye)

Solvent	$S_0$				$f^a$	$ \Delta e ^b$	$S_3$				
	$\mu_x$	$\mu_y$	$\mu_z$	$\mu_{total}$			$\mu_x$	$\mu_y$	$\mu_z$	$\mu_{total}$	
P	Water <sup>b</sup>	1.80	-2.17	0.00	2.82	0.04	0.96	-5.93	-17.68	0.00	18.64
	Acetonitrile <sup>b</sup>	1.79	-2.16	0.00	2.80	0.04	0.96	-5.95	-17.59	0.00	18.57
T	Water	-1.84	1.32	0.00	2.26	0.00	0.98	4.11	19.21	0.00	19.64
	Acetonitrile	-1.83	1.31	0.00	2.25	0.00	0.98	4.12	19.12	0.00	19.56

a. Oscillator strength. b. Net value of transferred charge.

表 4 光诱导  $S_0 \rightarrow S_3$  的光谱位移Table 4 Spectrum shift in the process of photoinduced  $S_0 \rightarrow S_3$ 

Solvent	$a/\text{\AA}$	$R$	$R_{op}$	$\Delta h\nu_{ab}/\text{eV}^c$	
P	Water	5.02	0.0078	0.0027	-0.31
	Acetonitrile	5.02	0.0077	0.0028	-0.32
T	Water	5.12	0.0074	0.0025	-0.32
	Acetonitrile	5.12	0.0073	0.0026	-0.32

## 4 结 论

通过对称性限制下改变两苯环中心间距来构造势能面,得到间距为 0.38 和 0.40 nm 两种稳定构象 P 和 T. 激发态计算结果分析表明,在气相中构象 P 的  $S_3$  发生了完全电荷分离,构象 T 的  $S_3$  发生部分电荷转移。在溶剂作用下  $S_3$  态电子光谱较气相光谱发生较大红移,两构象都发生完全电荷分离,构象 P 的偶极矩变化较小,而构象 T 的偶极矩变化较大。

## 参 考 文 献

- [1] Amashukeli X, Winkler J R, Gray H B, Gruhn N E, Lichtenberger D L. *J. Phys. Chem. A*, 2002, **106**: 7593
- [2] Dina F, Lima J C, Lodeiro C, de Melo P D, Albelda M T, García-España E. *J. Phys. Chem. A*, 2002, **106**: 8207
- [3] Jortner J. *J. Chem. Phys.*, 1976, **64**: 4860
- [4] Armitage B. *Chem. Rev.*, 1998, **98**: 1171
- [5] Zerza G, Sharber M C, Brabec C J, et al. *J. Phys. Chem. A*,

2000, **104**: 8315

- [6] Zhang Chong (张翀), Bu Yuxiang (步宇翔). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2001, **14**: 75
- [7] Coropceanu V, Malagoli M, Andre J M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**: 10519
- [8] Marcus R A. *J. Chem. Phys.*, 1963, **38**: 1858
- [9] Mataga N, Kaifu Y, Masao K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1956, **29**: 155
- [10] Aguilar M A. *J. Phys. Chem. A*, 2001, **105**: 10393
- [11] Fu Kexiang (傅克祥), Li Xiangyuan (李象远), Zhu Quan (朱权). *Chin. Sci. Bull.* (科学通报), 2003, **48**: 1152
- [12] Wong M W, Frisch M J, Wiberg K B. *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**: 4776
- [13] Wong M W, Frisch M J, Wiberg K B. *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**: 523
- [14] Kirkwood J G. *J. Chem. Phys.*, 1934, **2**: 235
- [15] Mataga N, Okada T, Ezumi K. *Mol. Phys.*, 1966, **10**: 203
- [16] Michael R W, Mark P N. *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**: 5043
- [17] Berton J. *Biophysics.*, 1997, **94**: 11318.
- [18] Gaussian 98, Revision A. 7, Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B et al. Gaussian, Inc, Pittsburgh P A, 1998.
- [19] Weast R C, Astle M J. *CRC Handbook of Chemistry and Physics. A Resdy-Reference Book of Chemical and Physical Data*, 63th Edn., CRC Press Inc., Florida, 1982, E-50