

文章编号: 0253-2239(2009)01-0236-08

3-苯基-6-(4-甲基苯基)-1,2,4-三唑[4,3-b]-1,2,4-三嗪晶体结构及其光电性能

李会学¹ 胥亨霞¹ 李志峰¹ 王晓峰¹ 董小宁¹ 袁 昆¹ 朱元成¹ 萧 泰²

(¹ 天水师范学院生化学院, 甘肃 天水 741000
² 西北师范大学化学化工学院, 甘肃 兰州 730070)

摘要 为了开发稠环化合物 3-苯基-6-(4-甲基苯基)-1,2,4-三唑[4,3-b]-1,2,4-三嗪的光电性能, 本文利用 Gaussian 程序研究了该化合物的晶体结构, 采用密度泛函理论 B3LYP 方法选取 6-31G(d) 基组对其性能进行了量子化学计算研究, 得到了稳定的几何构型和键长、键角且数据与实验值相符。从电荷转移、前线轨道能量和电子发射光谱等性质探讨了 6 位苯环上含有不同取代基时化合物性能的变化, 含不同取代基时化合物分子的发射波长介于 512~521 nm 之间, 并对含不同取代基化合物的光电性能进行分析。不同取代基以诱导和共轭效应协同作用于化合物上, 通过改变电荷转移数量来影响化合物光电性能。根据计算结果预见该类化合物可以用来做光电材料。

关键词 光学材料; 3-苯基-6-(4-甲基苯基)-1,2,4-三唑[4,3-b]-1,2,4-三嗪; 密度泛函理论; 晶体结构; 光电性能

中图分类号 O641 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS20092901.0236

Crystal Structure and Photoelectric Properties of 3-Phenyl-6-(4-Methylphenyl)-1,2,4-Triazolo[4,3-b]-1,2,4-Triazine

Li Huixue¹ Xu Hengxia¹ Li Zhifeng¹ Wang Xiaofeng¹ Dong Xiaoning¹

Yuan Kun¹ Zhu Yuancheng¹ Xiao Tai²

(¹ Biochemical College, Tianshui Normal University, Tianshui, Gansu 741000, China
² College of Chemical & Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou, Gansu 730070, China)

Abstract In order to explore the photoelectric properties of the fuse ring compound 3-phenyl-6-(4-methylphenyl)-1,2,4-triazolo [4,3-b]-1,2,4-triazine, the compound crystal structure had been computed by Gaussian program, its properties were studied with density functional theory B3LYP method using 6-31G(d) basis set, and the stably geometric configuration and bond length, bond angle are obtained and accorded with the experimental value. The properties of the title compounds attaching different substituent to 6-position phenyl have been discussed through the transfer of electric charge, energy level of the frontier molecular orbit and the emission spectrum and so on. The emission wavelength of the compounds attaching different substituent is in 512 ~ 521 nm, and the photoelectric properties of the compounds with different substituent were analyzed. Different substituent operates on the related compound by inductive and conjugative effect, and meanwhile the properties were affected by altering transferred electric charge number. These fuse ring compounds can be used as photoelectric materials based on computed result.

Key words optical materials; 3-phenyl-6-(4-methylphenyl)-1,2,4-triazolo [4,3-b]-1,2,4-triazine; density functional theory; crystal structure; photoelectric property

1 引 言

随着杂环化学的迅速发展, 三唑类化合物及其

衍生物的合成研究受到有机合成、药物合成、含能材料等方面专家的日趋重视^[1,2]。1,2,4-三氮唑类化

收稿日期: 2008-06-10; 收到修改稿日期: 2008-07-03

基金项目: 天水师范学院重点学科基金项目资助。

作者简介: 李会学(1968—), 男, 讲师, 硕士, 主要从事量子化学、电致发光方面的研究。E-mail: li_hx2001@126.com

合物由于其结构的优越性和生理活性、反应活性以及其他优良特性,多年来一直是研究的热点,此类化合物的研究、合成及材料性能也是该领域研究的重点和热点^[3,4]。

基于三唑类化合物对受体的专一性与空间作用的稳定性,三唑类化合物在构效关系上往往表现出结构相似,不同取代基导致化合物活性显著不同;结构相同的化合物,不同的 Z-E 异构体,光学异构活性也明显不同,故三唑类化合物成了人们密切关注的研究对象^[5,6]。曾研究了 1,2,4-三氮唑的稠环化合物在电致发光器件中作为电子传输材料及发光材料的性能^[7~9],考虑到 3-苯基-6-(4-甲基)-1,2,4-三唑[4,3-b]-1,2,4-三嗪的结构也属于稠环化合物,分子具有一定的刚性,尽管没有实验方面的数据,但预期该类化合物有较好的发光性能。故用密度泛函理论 B3LYP 方法选取 6-31G(d) 基组对其光学性能进行了量子化学计算研究,以起到理论结果为实验提供参考的作用。

2 计算模型和方法

光的吸收可以看作是和时间有关的微扰。若处于定态的某个分子的状态波函数为 ψ_i , 而且服从薛定谔方程,即 $H_0 \Psi_i = E \Psi_i$ 。当此分子因受到光的辐射而受到微扰时,电磁波的正弦振动电矢量就会在分子的带电粒子上引起振荡力。定态哈密顿算符 H_0 就要用 $(H_0 + H')$ 代替, H' 是考虑辐射场影响时的微扰算符。 $(H_0 + H')$ 的本征函数也不同于初始波函数 Ψ_i , 变为与时间有关的波函数 $\Psi_i(x, t)$, 新的本征方程为

$$(H_0 + H')\Psi(x, t) = E\Psi_i(x, t) \quad (1)$$

$\psi_i(x, t)$ 按照未加微扰的体系波函数展开后,得到

$$\Psi_i(x, t) = \sum a_k(t) \Psi_k \quad (2)$$

系数 $a_k(t)$ 是时间的函数,从而引进了与时间的相关性。这意味着,外电磁场所引起的微扰,可以看成是体系的初始波函数和所有其它可能的波函数之间的一种与时间相关的混合。在这种微扰下,体系的初始状态将随时间的变化而演变成其它状态。如果这种微扰在时间 t 时突然消除,就可以找到体系处于初始状态之外的某个终态 (Ψ_f) 的概率,这个概率值由上面的展开式中的相应系数 $a_f(t)$ 的平方给出。其数学分析式为

$$|a_f(t)|^2 = \frac{8\pi^3}{3\hbar^2} \langle \Psi_f | \mu | \Psi_i \rangle^2 \rho(\nu_{if}) t \quad (3)$$

式中, $\rho(\nu_{if})$ 表示跃迁频率为 ν_{if} 的辐射能量密度(每

单位体积的能量), t 为辐照时间; $\langle \Psi_i | \mu | \Psi_f \rangle$ 称为跃迁矩; μ 为偶极算符。 $\mu = e \sum r_j$, 其中 e 为电子电荷, r_j 为第 j 个电子的偶极长度。由上式不难看出,某个给定的跃迁的概率和偶极矩的平方成正比。这个量利用振子强度 f 和吸收光谱法都可以求得

$$f = \frac{8\pi^2 \nu_{if} m_e \langle \Psi_i | \mu | \Psi_f \rangle^2}{3\hbar e^2} \quad (4)$$

式中 m_e 为电子的质量。

如果始态能量比终态时低,能量差额将由辐射源提供,相当于对光的吸收过程。利用式(1)求得的是体系吸收光子的概率。反过来,式(1)求得的是在用有该跃迁相应的频率 (ν_{if}) 的光辐照时,可以使得体系由激发态回到基态,同时发射一个光子。

通常,在讨论对辐射的吸收或发射时,常用爱因斯坦系数来描写在单位辐射密度和单位时间内吸收或发射的跃迁速率。(受激)吸收系数 B_{lu} (l 表示低能态, u 表示高能态)可由式(1)经变换后来定义

$$B_{lu} = \frac{[a_u(t)]^2}{\rho(\nu_{lu})t} = \frac{8\pi^3 \langle \Psi_l | \mu | \psi_u \rangle^2}{3\hbar^2} \quad (5)$$

受激发射的爱因斯坦系数为 B_{ul} , 由以上讨论可知, $B_{lu} = B_{ul}$ 。

这个结论表明,若没有其它的干扰时,由于吸收和受激发射的速率相同,当辐照原子或分子的光的频率等于 ν_{lu} 时,体系在高、低能态上将取等同的布居,可是实际情况并非如此。为此爱因斯坦发现必须假定存在着另一个速率与辐射密度无关的发射过程,其速率由自发发射系数 A_{ul} 给出,因而总发射速率应等于二者之和,即 $A_{ul} + B_{ul}\rho(\nu_{ul})$ 。已经证明 A_{ul} 和 B_{ul} 之间存在着如下的关系:

$$A_{ul} = \frac{8\pi h \nu_{ul}^3}{c^3} B_{ul} = \frac{64\pi^4 \nu_{ul}^3}{3\hbar c^3} \langle \Psi_u | \mu | \Psi_l \rangle^2, \quad (6)$$

它说明吸收和发射(自发发射和受激发射)的速率与跃迁矩的平方有关,但是自发发射的速率还和频率的立方有关。据此可以想到,在一般情况下,激发态所处的能级越高,其寿命也就越短^[10]。故我们在计算化合物的发射光谱时,只计算第一激发态到基态的跃迁。利用振子强度可衡量该跃迁的几率。

采用 Gaussian 98 程序中的 HF, B3LYP 和 MP2^[11] 方法,在 6-31G(d) 水平上对 3-苯基-6-(4-甲基)-1,2,4-三唑[4,3-b]-1,2,4-三嗪进行优化并计算键长、键角等结构参数。采用单组态相互作用方法(CIS)对最低激发态 S1 的构型进行全优化,在此基础上进行 TDDFT 计算,得到荧光光谱,即单

线态的发光性质^[12~15]。

3 结果和讨论

3.1 基态几何构型优化

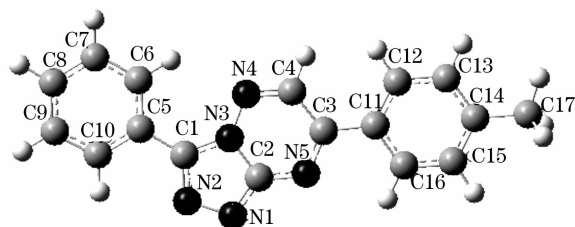


图 1 3-苯基-6-(4-甲基苯基)-1,2,4-三唑[4,3-b]-1,2,4-三唑的原子编号

Fig. 1 Atom number of the title compound

3-苯基-6-(4-甲基苯基)-1,2,4-三唑[4,3-b]-1,2,4-三唑的原子编号示于图 1。通过 HF, B3LYP 和

MP2 方法的计算,各二面角都为 0° 或 180° , 分子为平面几何构型,具有 Cs 对称性。在对 HF, B3LYP 和 MP2 方法得到的结果与实验结果比较后发现, B3LYP 方法与实验值最为接近,表 1、2 列出了分别在 B3LYP/6-31G(d)、MP2/6-31G(d) 和 HF/6-31G(d)^[16] 水平下计算得到的平衡构型的键长和键角。从表 1、2 可以看到,对 3-苯基-6-(4-甲基苯基)-1,2,4-三唑[4,3-b]-1,2,4-三唑用 HF/6-31G(d) 方法计算得到的键长和键角与实验值其方差差别较大(键长的方差为 0.0083,键角的方差为 76.204),这是由于 HF 方法没有考虑电子相关效应^[17]。用考虑电子相关效应的 B3LYP 和 MP2 方法计算结果:键长的方差分别为 0.0068 和 0.0106,键角方差分别为 23.8433 和 22.5847。从比较中可以看出,后者计算得到的键角较前者稍好,但前者得到的键长明显较后者精确,因此本工作采用 B3LYP 方法对 3-苯基-6-(4-甲基苯基)-1,2,4-三唑[4,3-b]-1,2,4-三唑进行研究。

表 1 3-苯基-6-(4-甲基苯基)-1,2,4-三唑[4,3-b]-1,2,4-三唑的键长/(10^{-10} m)

Table 1 Selected bond lengths for the title compound/(10^{-10} m)

Bond	B3LYP	MP2	HF	Exp ^[18]	Bond	B3LYP	MP2	HF	Exp ^[18]
N1—N2	1.358	1.353	1.350	1.380	C7—C8	1.395	1.396	1.382	1.372
N1—C2	1.324	1.355	1.292	1.320	C8—C9	1.398	1.398	1.388	1.367
N2—C1	1.334	1.342	1.286	1.324	C9—C10	1.390	1.391	1.380	1.376
C1—N3	1.374	1.363	1.369	1.368	C10—C5	1.407	1.407	1.396	1.384
C2—N3	1.406	1.409	1.368	1.382	C3—C11	1.477	1.474	1.484	1.464
N3—N4	1.350	1.354	1.336	1.368	C11—C12	1.404	1.404	1.389	1.392
N4—C4	1.305	1.326	1.270	1.290	C12—C13	1.394	1.395	1.387	1.371
C4—C3	1.449	1.431	1.468	1.455	C13—C14	1.399	1.398	1.385	1.388
C3—N5	1.322	1.339	1.280	1.315	C14—C15	1.405	1.403	1.395	1.381
C2—N5	1.341	1.334	1.355	1.343	C15—C16	1.387	1.389	1.376	1.368
C1—C5	1.464	1.458	1.475	1.458	C16—C11	1.408	1.407	1.398	1.391
C5—C6	1.405	1.405	1.390	1.387	C14—C17	1.509	1.505	1.509	1.502
C6—C7	1.395	1.395	1.387	1.383					

3.2 分子轨道成份

化合物的最高占据轨道(HOMO)和最低空轨道(LUMO)之间的能量差(能隙)是反映物质导电性质和发光性质的一个重要参数^[19]。而标题化合物在 6 位连接有不同取代基时其前线轨道成分将发

生变化,相应轨道能量也将跟着变化,能隙也会不同。为考察取代基对化合物光学性能的影响,选取了 6 位分别连接 4-甲基苯基、苯基、4-氰基苯基的化合物 A, B, C 进行讨论,化合物 A, B, C 分子结构如图 2 所示。

表 2 3-苯基-6-(4-甲基)-1,2,4-三唑[4,3-b]-1,2,4-三嗪键角/(°)

Table 2 Selected bond angles for the title compound/(°)

Bond	B3LYP	MP2	HF	Exp ^[18]	Bond	B3LYP	MP2	HF	Exp ^[18]
C2 - N1 - N2	106.75	106.56	106.70	106.07	N2 - C1 - N3	107.45	107.37	107.39	107.46
N5 - C2 - N3	121.21	121.80	129.17	122.72	C6 - C5 - C1	123.19	122.99	123.49	123.55
C9 - C10 - C5	120.32	119.97	120.38	120.80	C15 - C14 - C17	120.77	120.65	120.47	121.40
C1 - N2 - N1	110.82	110.77	110.61	110.21	N2 - C1 - C5	124.30	124.02	124.44	124.76
N5 - C3 - C4	119.71	119.88	119.86	120.04	C7 - C6 - C5	120.00	119.58	120.11	120.20
C16 - C11 - C12	117.98	118.47	118.11	117.07	C13 - C14 - C17	121.45	121.56	121.23	121.40
C1 - N3 - N4	131.11	130.36	131.14	129.94	N3 - C1 - C5	128.25	128.60	128.17	127.78
N5 - C3 - C11	118.50	117.59	119.07	118.64	C8 - C7 - C6	120.57	120.71	120.48	120.80
C16 - C11 - C3	119.17	119.05	118.95	120.66	C16 - C15 - C14	121.33	121.49	121.23	121.57
C1 - N3 - C2	105.55	106.13	105.16	106.44	N1 - C2 - N5	129.37	129.04	129.17	127.46
C4 - C3 - C11	121.79	122.53	120.06	121.32	C9 - C8 - C7	119.60	119.61	119.60	119.10
C12 - C11 - C3	122.84	122.48	122.94	122.27	C15 - C16 - C11	120.80	120.40	120.73	121.50
N4 - N3 - C2	123.34	123.51	123.70	123.60	N1 - C2 - N3	109.42	109.16	110.15	109.82
N4 - C4 - C3	124.40	124.98	123.20	125.56	C8 - C9 - C10	120.32	120.40	120.27	120.80
C13 - C12 - C11	120.78	120.46	120.85	120.98	C3 - N5 - C2	117.28	116.73	117.39	115.64
C4 - N4 - N3	114.07	113.09	115.16	112.39	C10 - C5 - C1	117.64	117.28	117.35	118.20
C10 - C5 - C6	119.17	119.73	119.15	118.20	C15 - C14 - C13	117.78	117.79	117.99	117.20
C12 - C13 - C14	121.31	121.38	121.08	121.72					

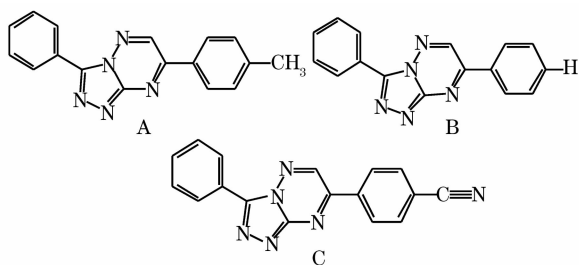


图 2 化合物 A、B、C 的分子结构示意图

Fig. 2 Structures of compounds A, B and C

表 3 为用 B3LYP/6-31G(d) 优化得到的化合物 A、B、C 的前线分子轨道能以及最高占据轨道与最低空轨道能隙。从表 3 可以看出,对于化合物 A、B 和 C,在 6 位连接取代基分别为 4-甲基、苯基、4-氰基苯基时 HOMO 和 LUMO 能级降低,但化合物 A、B 的 HOMO 和 LUMO 能级相差不大,而 C 的远比 A、B 的 HOMO, LUMO 能级要低,这是因为氰基的 π 电子与 3-苯基-6-苯基-1,2,4-三唑[4,3-b]-1,2,4-三嗪的大 π 键形成共轭体系,电子的离域程度增大,能量降低。而给电子基团-CH₃ 使得共轭骨架的电子密度有少许增加,前线轨道能量稍有增

大,故 A 的 HOMO、LUMO 能级要比 B 的高。由于上述原因,各化合物能隙值也与离域程度密切相关^[20],化合物 C 的最小,为 3.0798 eV,化合物 A、B 能隙值分别为 3.1914、3.1214 eV,由此可以看出:化合物中所含取代基不同其前线轨道能量不同,即可以连接不同的取代基对分子进行改性。

表 3 前线分子轨道能以及能隙

Table 3 Energy and energy gap of frontier molecular orbitals

Orbital	A	B	C
LUMO+3	-0.3679	-0.3842	-1.0920
LUMO+2	-0.7257	-0.7157	-1.2218
LUMO+1	-1.5070	-1.5598	-2.0194
LUMO	-2.7277	-2.8216	-3.2839
HOMO	-5.9191	-5.9430	-6.3637
HOMO-1	-6.8911	-6.9270	-7.1335
HOMO-2	-6.9888	-6.9498	-7.4965
HOMO-3	-6.9912	-7.1784	-7.5939
Energy gap (ev)	3.1914	3.1214	3.0798

图 3 轨道布居分析结果表明,最高占有轨道 HOMO 的电子云集中在两个苯环、一个三唑环和三嗪环上,即电子云分散在整个分子上;最低空轨道 LUMO 的电子云主要集中在三唑环和三嗪环上,1 位的苯环上几乎都没有电子云;次最低空轨道 LUMO+1 电子云也分散在整个分子上,苯环、三唑环和三嗪环上都有分布,但与 HOMO 轨道相比节点较多。从轨道布居分析可以发现,取代基对 π 型轨道的影响很显著,使其前线轨道能量发生变化^[9]。

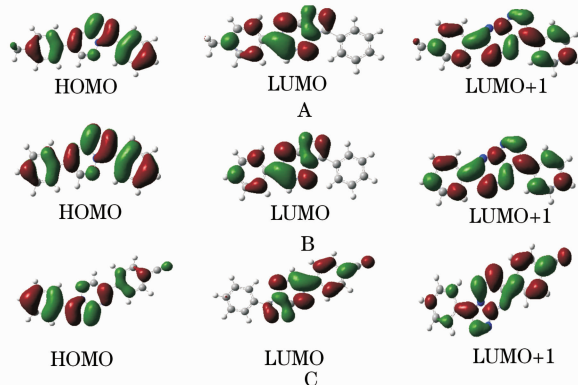


图 3 化合物 A, B, C 分子前线轨道电子云示意图

Fig. 3 Plot of electron cloud on the frontier molecular orbital of the compounds A, B, and C

3.3 发射光谱

在 CIS/6-31G(d) 优化所得激发态结构的基础上,用 TDDFT/6-31G(d)^[21,22] 计算三种物质的发射光谱,结果见表 4。化合物 A 的最大发射峰主要是 LUMO \rightarrow HOMO 的跃迁,其跃迁成分占 62.56%,

表 4 化合物 A, B, C 的发射光谱数据

Table 4 Emission spectra data of compounds A, B, and C

Compound	A	B	C
Wavelength /nm	512.05	512.10	521.67
f	0.2265	0.1983	0.2722
Transition feature	$\pi^* \rightarrow \pi$	$\pi^* \rightarrow \pi$	$\pi^* \rightarrow \pi$
Configuration	76 \rightarrow 75 (62.56%) 77 \rightarrow 75 (10.67%)	72 \rightarrow 71 (62.5%) 73 \rightarrow 71 (10.9%)	78 \rightarrow 77 (62.1%) 79 \rightarrow 77 (12.4%)

3.4 不同取代基对原子电荷的影响

不同取代基,除了能调整发光波段外,还与电荷流动性密切相关,电荷的流动性是电致发光材料的一个基本特征^[24]。图 4 给出不同取代基化合物基态垂直跃迁到第一激发单重态时每个原子上的电荷转移,负号表示有电子流入,正号表示有电子流出。从整体看化合物 B 激发后电子主要从三唑环流向三嗪环和苯环,流向苯环的电子数量为

LUMO+1 \rightarrow HOMO 的跃迁成分占 10.67%。化合物 B 的最大发射光谱主要是 LUMO \rightarrow HOMO 的跃迁,其跃迁成分 62.5%, LUMO+1 \rightarrow HOMO 的跃迁成分 10.9%。化合物 C 的最大吸收光谱主要是 LUMO \rightarrow HOMO 的跃迁,跃迁成分占 61.2%, LUMO+1 \rightarrow HOMO 的跃迁成分占 12.4%。由表 4 可见,化合物 A, B 的最大发射波长几乎相同,都是 512 nm,而化合物 C 的最大发射波长最大,为 521 nm。具有吸电子效应及共轭效应的基团-CN 连接在分子上时,发射光谱发生红移,这也与前面讨论过的前线轨道能隙相一致,通过改变化合物的取代基来获得所需波长的材料。而具有给电子效应的-CH₃ 对发射光谱的影响不大,但由于电致发光器件要求发光材料应具有高的玻璃化温度,因此可通过取代基来达到要求,发光材料熔点和玻璃化温度 Tg(glass transition temperature)如果比较低,化合物在成膜后容易重新结晶,会降低器件的稳定性^[23],限制化合物在电致发光(OLED)上的应用。研究表明,在分子中引入刚性取代基,可以提高分子的分子量从而提高其熔点;同时,设计化合物时降低化合物的空间对称性,可以减小成膜后分子间的相互作用,减少薄膜的重结晶趋势,有利于提高器件的稳定性。因此,尽管化合物 A, B 的最大发射波长相同,但含有甲基的化合物 B 的物理性质将优于化合物 A,该思路有助于更好地指导设计合成这类化合物。

-0.307, 化合物 A 激发后电子流向与化合物 B 的相似,流向苯环的电子数量为-0.433, 供电子取代基-CH₃ 供给了 0.021 的电子,增强了苯环的电子云密度。化合物 C 激发后流向苯环的电子数量为-0.013,这是由于吸电子取代基-CN 取代了 4 位上的 H,降低了苯环上的电子云密度。可见不同取代基以诱导和共轭效应协同作用于化合物上不仅会影响前线分子轨道分布,调整发光波段,还能改变电荷

转移的数量。

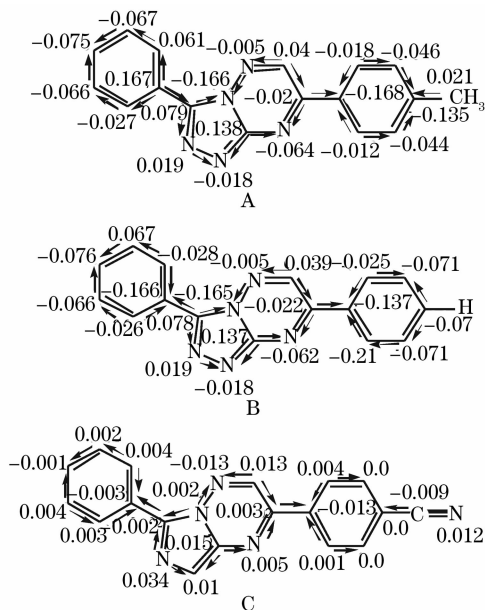


图4 由基态至激发态时的电荷的转移

Fig. 4 Charge transfer from the ground state to the excited state

3.5 基态和激发态构型对比

在分子基态和激发态核坐标变动不大的区间——所谓的光谱构型区内,激发态的衰变主要为辐射衰变,即激发分子的辐射衰变常发生于分子吸光激发时所具构型无较大变化的区域内。而当分子激发态的构型发生较大程度的变动时,则往往会导致化学变化的发生,这就使化合物分子所吸收的能量耗失于化学反应之中,使化合物的发光消失。一些具有刚性结构的芳香化合物如萘、蒽、苝等具有较强的荧光发射能力,就是和它们的激发态不易发生构象变化有关。当然具体到某一化合物荧光发射效率的大小,还和化合物的基态→激发态跃迁是否符合轨道对称性有关。分子结构的对称性、取代基的性质(卤素或羰基的引入)对化合物的发光行为有重大影响。分子激发态可通过临界区域释放热能回到基态,也可通过临界区进一步改变分子构型而生成产物。因此,要使一种化合物的激发态主要通过辐射衰变形式回到基态,必须要使化合物分子构型变化很小,使其能在激发态的寿命范围内,经辐射跃迁回到基态^[8]。

采用单组态相互作用 CIS/6-31G(d)方法优化获得激发态几何构型。计算结果表明不管是基态还是激发态,所有分子都是平面型结构。当电子受到激发从基态的 HOMO 轨道跃迁到 LUMO 轨道上时,成键轨道电子密度下降而反键轨道电子密度增

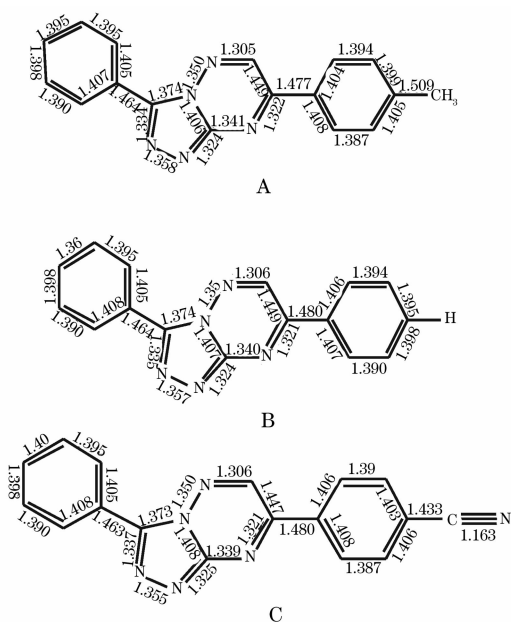


图5 用 B3LYP/6-31G(d) 优化的化合物 A、B 和 C 的基态结构图

Fig. 5 Ground state structures of compounds optimized with B3LYP/6-31G(d)

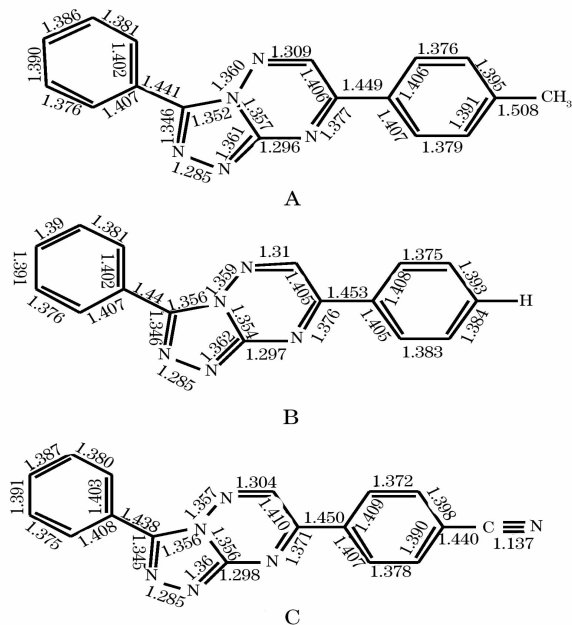


图6 用 CIS/6-31G(d) 优化的化合物 A、B 和 C 的激发态结构图

Fig. 6 Excited state structures of compounds A, B, and C optimized with CIS/6-31G(d)

加,其构型将发生变化,或是由平面型变为非平面型,或是键长发生变化。但对于所研究的化合物,即使是 π 电子最少的化合物 B,也有 20 个 π 电子,被激发的 1 个 π 电子只占总数的 5%,激励时的几何构型的变化会很小^[25],二面角基本无变化,表现为

激发态分子也为平面分子。

图 5、6 分别为化合物 A、B、C 基态和激发态优化的键长。当 π 电子进入反键 π 轨道后,会使原子的电子密度发生变化,促使其价电子轨道发生新的杂化,使得各原子间的距离有所改变,化合物 A 中连接苯环与三唑环的键 C_1-C_5 以及连接三唑环与苯环的键 C_3-C_{11} 变短,三唑环中 $N_1-N_2, C_1-N_3, C_2-N_3$ 激发后键长变短, $N_2=C_1, N_1=C_2$ 激发后键长变长。三唑环中 C_4-C_3, C_2-N_5 激发后键长变短, $N_3-N_4, N_4=C_4, N_5=C_3$ 激发后键长变长,可见电子激发使键长平均化。化合物 B 和化合物 C 的变化与化合物 A 一样。但变化幅度很小,预计激发态能量损失不大,有较强的荧光,这与前面计算的振子强度较大相一致。

4 结 论

文采用密度泛函理论方研究法了 3-苯基-6-(4-甲基)-1,2,4-三唑[4,3-b]-1,2,4-三唑的基态几何构型、分子轨道成份、发射光谱、原子电荷转移、基态和激发态构型。

采用 B3LYP/6-31G(d) 方法研究 3-苯基-6-(4-甲基)-1,2,4-三唑[4,3-b]-1,2,4-三唑几何构型,为平面分子,具有 C_s 对称性。

在构型优化的基础上计算了前线轨道能级,当分别连接供电子基团-CH₃、吸电子基团-CN 时对能隙有一定的影响。化合物中所含取代基不同其前线轨道能量不同,即可以连接不同的取代基对分子进行改性。

通过对含有不同取代基化合物发射光谱的研究,可以改变化合物的取代基来获得所需波长的材料,为该类材料的合成提供理论指导。

不同取代基以诱导和共轭效应协同作用于化合物上,通过改变电荷转移数量来影响化合物光电性能,根据光谱特性预见该类化合物可以用来做光电材料。

参 考 文 献

- 1 Donghoon Chung, Yanjie Sun, Qianjun Li *et al.* . Synthesis of 1- β -d-ribofuranosyl-3-ethynyl-[1,2,4] triazole and its in vitro and in vivo efficacy against Hantavirus [J]. *Antiviral Research*, 2008, **79**(1): 19~27
- 2 Gunther Fischer, Recent progress in 1,2,4-triazolo[1,5-a] pyrimidine chemistry[J]. *Advances in Heterocyclic Chemistry*, 2007, **95**: 143~219
- 3 Anton V. Dolzhenko, Bee Jen Tan, Anna V. Dolzhenko *et al.* . Synthesis and biological activity of fluorinated 7-aryl-2-pyridyl-6,7-dihydro[1,2,4] triazolo[1,5-a][1,3,5] triazin-5-

- amines[J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2008, **129**(5): 429~434
- 4 Prakash Karegoudar, D. Jagdeesh Prasad, Mithun Ashok *et al.* . Synthesis, antimicrobial and ant-inflammatory activities of some 1,2,4-triazolo[3,4-b][1,3,4] thiadiazoles and 1,2,4-triazolo[3,4-b][1,3,4] thiadiazines bearing trichlorophenyl moiety [J]. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2008, **43**(4): 808~815
- 5 Ping Liu, Shaolong Zhu, Peng Li *et al.* . Synthesis and SAR studies of biaryloxy-substituted triazoles as antifungal agents [J]. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 2008, **18**(11): 3261~3265
- 6 Bai Xue, Zhou Chenghe, Mi Jiali *et al.* . Research and application of triazoles [J]. *Chemical Research and Application*, 2007, **19**(7): 721~729
- 7 Li Huixue, Tang Huian, Yang Sheng *et al.* . Density functional theory studies on the thiadiazole derivatives as electron transporting material[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2007, **65**(20): 2229~2234
- 李会学,唐惠安,杨声等.电子传输材料噻二唑衍生物物的密度泛函研究[J]. *化学学报*, 2007, **65**(20): 2229~2234
- 8 Li Huixue, Tang Huian, Yang Sheng *et al.* . Properties at the ground state and excited state of 3-(3'-pyridyl)-6-aryl-1,2,4-triazolo[3,4-b]-1,3,4-thiadiazole Derivatives [J]. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, 2007, **23**(11): 1781~1786
- 李会学,唐惠安,杨声等.3-(3'-吡啶基)-6-芳基-1,2,4-三唑并[3,4-b]-1,3,4-噻二唑衍生物基态和激发态性质[J]. *物理化学学报*, 2007, **23**(11): 1781~1786
- 9 Li Luixue, Xiao Tai. Study on electronic structures and spectra properties of 3-phenyl-6-aryl-1,2,4 triazolo[3,4-b]thiadiazole with time-dependent density functional theory[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2007, **28**: 747~750
- 李会学,萧泰.3-苯基-6-芳基-1,2,4-三唑并[3,4-b]-1,3,4-噻二唑的电结构和光谱性质的含时密度泛函理论研究[J]. *高等学校化学学报*, 2007, **28**: 747~750
- 10 Liu Jingjiang, *Elementary Quantumchemistry and Application* [M]. Beijing: Higher Education Press, 2004. 345~356
- 刘靖疆.基础量子化学与应用[M].北京:高等教育出版社, 2004. 345~356
- 11 M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel *et al.* . Gaussian 98, Revision A. 6[CP]. Pittsburgh PA, Gaussian Inc., 1998
- 12 Zhang Fuchun, Deng Zhouhu, Yan Junfeng *et al.* . First principles calculation of electronic structure and optical properties of ZnO[J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(8): 1203~1209
- 张富春,邓周虎,阎军锋等. ZnO 电子结构与光学性质的第一性原理计算[J]. *光学学报*, 2006, **26**(8): 1203~1209
- 13 Zhang Jun, Han Shengyuan, Lu Guiwu *et al.* . Calculation for electronic structure and optical properties of LiNbO₃ crystals [J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(9): 1227~1231
- 张军,韩胜元,卢贵武等. 铌酸锂晶体电子结构和光学性质计算[J]. *中国激光*, 2007, **34**(9): 1227~1231
- 14 Niu Jiangang, Zhao Wuzhou, Gao Wei *et al.* . Calculations on optical properties of cubic TiBN[J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **26**(8): 398~402
- 牛建钢,赵五洲,高巍等.立方型 Ti-B-N 的光学性质的计算[J]. *光学学报*, 2008, **26**(8): 398~402
- 15 Chen Peiquan, Sun Hongwei Li Zhengming *et al.* . Density functional theory study on conformational conversion between crystal conformation and cctive conformation of herbicidal monosulfuron[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2006, **64**(13): 1341~1348
- 陈沛全,孙宏伟,李正名等.单噻磺隆除草剂的晶体构象-活性

- 构象转换的密度泛函理论研究[J]. 化学学报, 2006, **64**(13): 1341~1348.
- 16 Jin Lingxia, Wang Wenliang, Wu Dongbing *et al.*. Theoretical study on the structures and isomerization mechanisms of 5-methylcytosine-BH₃ complexes [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2007, **65**(11):1012~1018
靳玲侠, 王文亮, 吴东兵等. 5-甲基胞嘧啶-BH₃ 复合物构型及异构化机理的理论研究[J]. 化学学报, 2007, **65**(11):1012~1018
- 17 Ouyang Xinhua, Zeng Heping, Xie Yan. Synthesis and photoluminescence properties of 8-hydroxyquinoline derivatives and their metalion complexes [J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2007, **27**(3):402~408
欧阳新华, 曾和平, 谢彦. 8-羟基喹啉衍生物及其金属配合物的合成与光致发光特性[J]. 有机化学, 2007, **27**(3):402~408
- 18 Li Ming, Zhai Lina, Wen Lirong *et al.*. Synthesis and crystal structure of 3-phenyl-6-(4-methylphenyl)-1,2,4-triazolo[4,3-b]-1,2,4-triazine[J]. *Chin. J. Struct. Chem.*, 2007, **26**(1):98~102
- 19 Chen Zhaoxu, Xiao Heming. Comparative investigation of the structure and IR of tetrazolate ion with density functional theory and MP2 Ab initio methods [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 1999, **20**: 782~787
陈兆旭, 肖鹤鸣. 密度泛函理论和从头算方法对四唑负离子的比较研究[J]. 高等学校化学学报, 1999, **20**: 782~787
- 20 Jiang Yunshun, Li Tijin. *Optical Chemistry* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005. 1~7
- 姜月顺, 李铁津. 光化学[J]. 北京: 化学工业出版社, 2005. 1~7
- 21 Eric V. Beck, Eric A. Stahlberg, Larry W. Burggraf *et al.*. A graphical unitary group approach-based hybrid density functional theory multireference configuration interaction method[J]. *Chemical Physics*, 2008, **349**:158-169
- 22 Jing Wang, Jiande Gu, Jerzy Leszczynski. Theoretical study of absorption and emission spectra of the monomer of PFBT[J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2008, **456**:206~210
- 23 Ma Changqi, Zhang Lianqi, Li Xiaohui *et al.*. The luminescent properties of 5-substituted 2-pyrazoline and application in electroluminescent device[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2002, **60**(5):847~853
马昌期, 张联齐, 李晓卉等. 5-位取代吡唑啉化合物的发光行为及其在电致发光领域中的应用[J]. 化学学报, 2002, **60**(5): 847~853
- 24 Liao Yi, Su Zhongmin, Chen Yaguang *et al.*. TD-DFT study on electronic spectrum property for bis (8-hydroxyquinoline) beryllium and its derivatives [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2003, **24**(3):477~480
廖奕, 苏忠民, 陈亚光等. 8-羟基喹啉铍及其衍生物电子光谱性质的含时密度泛函理论研究[J]. 高等化学学报, 2003, **24**(3): 477~480
- 25 Song xinqi, Zhou futian, Liu jianbo. *Photochemistry—Principles • Techniques • Applications* [M] Beijing: Higher Education Press, 2004. 67
宋心琦, 周福添, 刘剑波. 光化学—原理 • 技术 • 应用[M]. 北京: 高等教育出版社, 2004. 67