

沿二面角做轉動運動的虛值頻率; P_2 則有兩個相當於沿二面角做對稱及非對稱轉動運動的虛值頻率,因而可將 P_1 和 P_2 結構視為一級 (first-order TS) 及二級 (secondary-order TS) 過渡組態結構。同時,我們也利用B3LYP/6-31+G*方法對 2,7-DMVECz及 3,6-DMVECz分子在上述 P_1 及 P_2 結構進行TDDFT單點能量計算,其計算結果分別參考附錄B-5 及 B-6,摘要分別如表 4-5、4-6、4-7 和 4-8 所示,所對應的軌域分別如圖 4-21、4-22、4-23 和 4-24 所示。

4-3 綜合討論

我們藉由上述在FC state、 S_1 (min)、 P_1 及 P_2 結構所做之TDDFT理論計算結果,歸納出 2,7-DMVECz及 3,6-DMVECz分子沿著咪唑分子兩邊連接取代基碳碳單鍵進行單一或協同轉動核運動的位能曲線示意圖,分別如圖 4-25 (A) 及 (B) 所示。從這些激發態位能曲線圖中顯現出 2,7-DMVECz及 3,6-DMVECz分子在光化學上的兩種不同特性。第一,從 S_1 (min) 沿著單一碳碳單鍵轉動的反應路徑到 P_1 ,對 2,7-DMVECz及 3,6-DMVECz分子而言其能量障礙分別為 ~ 5 和 ~ 0.2 kcal mol⁻¹。2,7-DMVECz對轉動此碳碳單鍵所需能量較 3,6-DMVECz高的現象與之前所提及的分子軌域 (MO) 特徵一致。

第二,從FC組態沿著單一碳碳單鍵轉動的反應路徑到 S_1 (min),在 3,6-DMVECz系統上會有 S_1 與 T_4 能階交錯情況的發生;然而,在 2,7-DMVECz系統上理論計算卻無法預測到能階交錯情況的發生。另一方面,我們的計算結果也顯示沿著協同碳碳單鍵轉動的反應路徑到 P_2 ,在 3,6-DMVECz系統上會造成 S_1 與 T_3 及 T_4 產生能線交錯;但在 2,7-DMVECz系統上 S_1 卻僅與 T_3 產生能線交錯。因為 S_1 到 T_4 藉能線交錯的系統間轉換過程對 2,7-DMVECz而言是不可能發生的路徑,因而我們預測,經由沿著單一或協同碳碳單鍵轉動的反應路徑會有效地加速 S_1 到 T_4 系統間轉換的去活化速率,因而造成在 3,6-咪唑系統上所觀測到的螢光量子產率遠小於在 2,7-咪唑系統上所觀測到的結果。我們在靜態光譜中所觀測到 3,6-DPVCz較 2,7-DPVCz具有比較大的史多克光譜位移

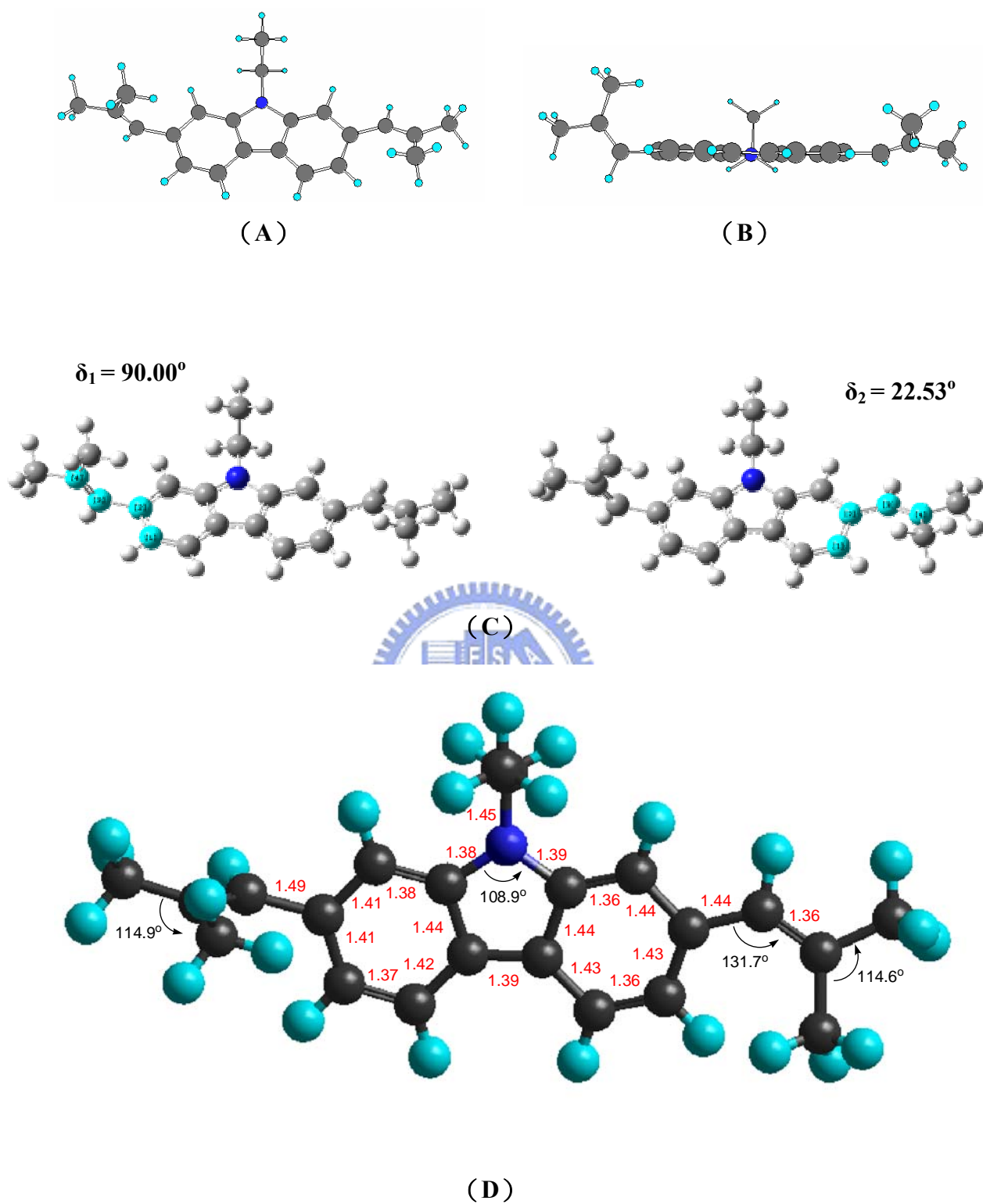


圖 4-17. 2,7-DMVECz分子P₁的電子組態最佳化結構 (A) 俯視圖 (B) 側視圖 (C) 卞啞分子兩邊連接碳碳單鍵的二面角 (δ_1) 固定在 90° 而 (δ_2) 的優化值為 22.5° (D) 鍵長及鍵角。

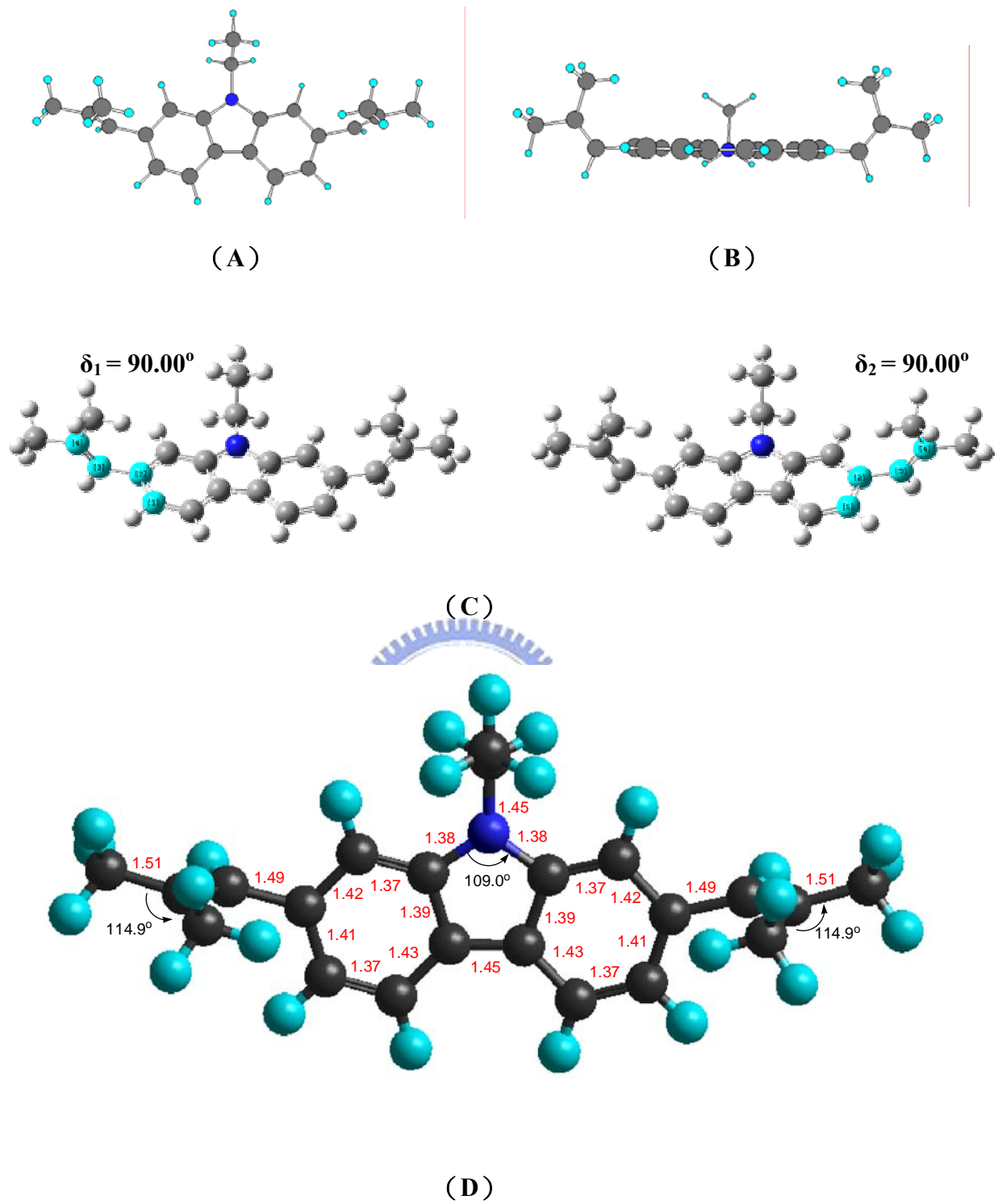


圖 4-18. 2,7-DMVECz分子P₂的電子組態最佳化結構 (A) 俯視圖 (B) 側視圖 (C) 唑啉分子兩邊連接碳碳單鍵的二面角 δ_1 及 δ_2 皆固定在 90° (D) 鍵長及鍵角。

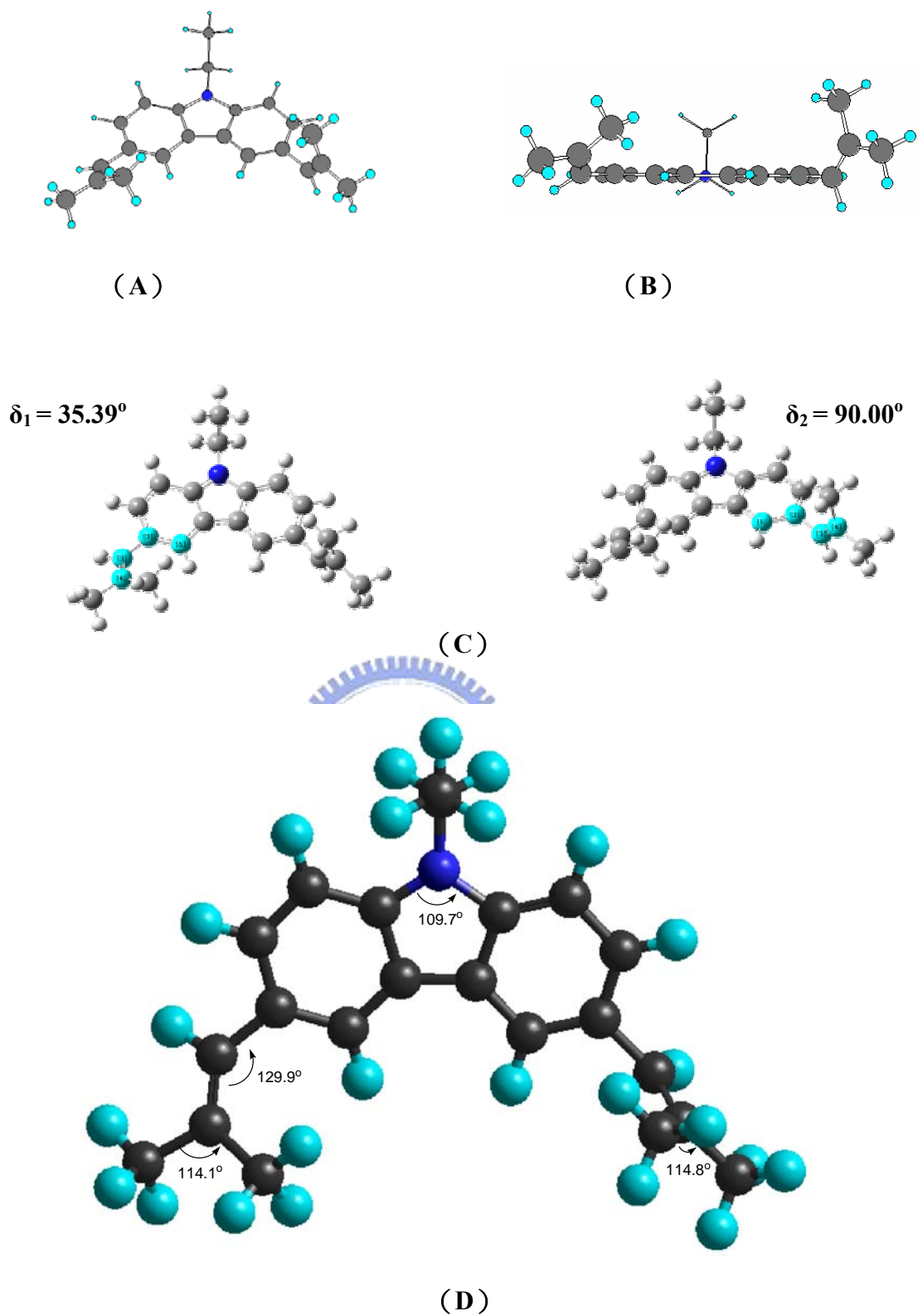


圖 4-19. 3,6-DMVECz分子P₁的電子組態最佳化結構 (A) 俯視圖 (B) 側視圖 (C) 卞啞分子兩邊連接碳碳單鍵的二面角 (δ_2) 固定在 90° 而 (δ_1) 的優化值為 35.4° (D) 鍵長及鍵角。

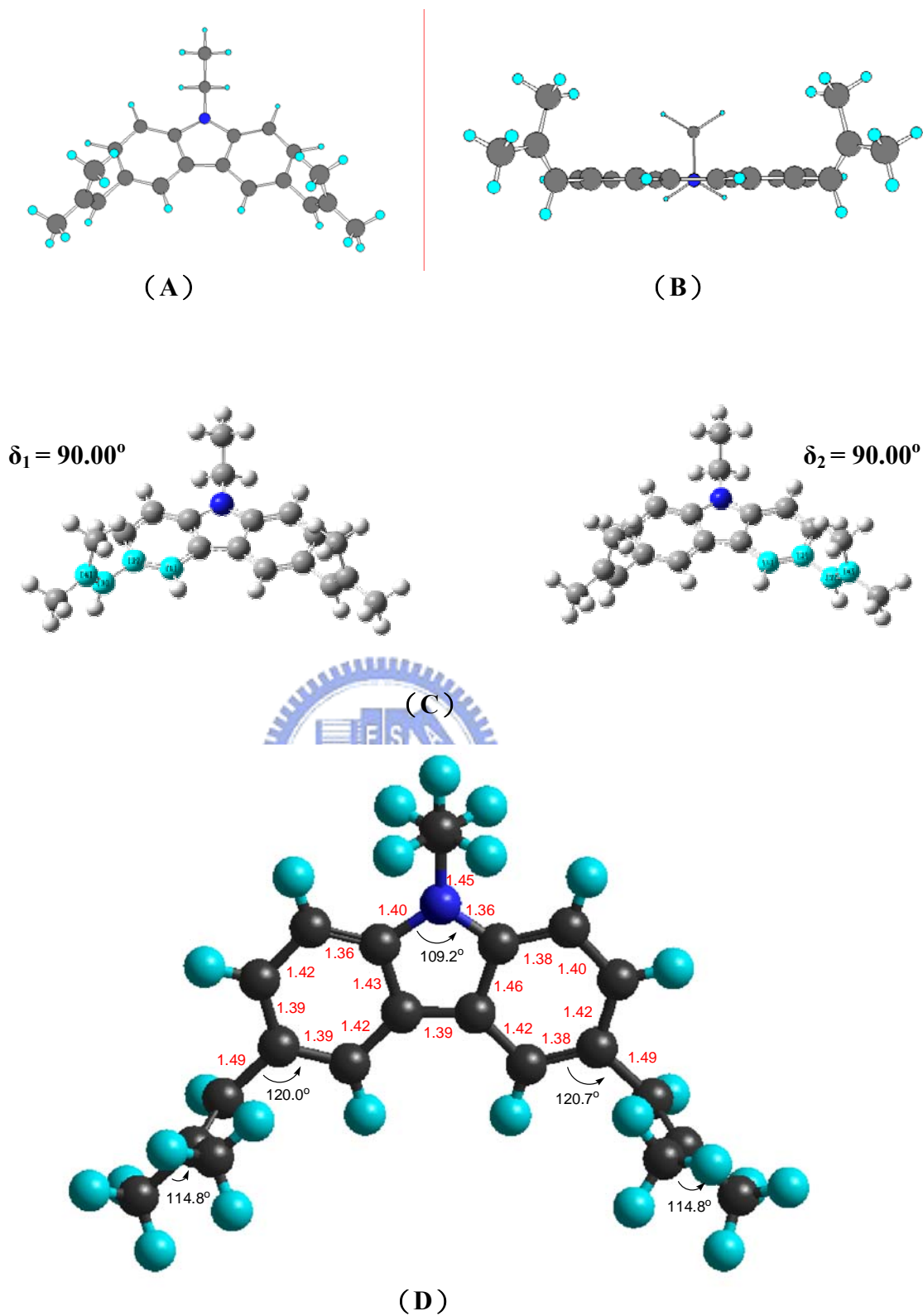


圖 4-20. 3,6-DMVECz分子P₂的電子組態最佳化結構 (A) 俯視圖 (B) 側視圖 (C) 吡啶分子兩邊連接碳碳單鍵的二面角 δ_1 及 δ_2 皆固定在 90° (D) 鍵長及鍵角。

表 4-6. 2,7-DMVECz之P₁ TDDFT計算結果

Electronic states	ΔE /Kcal mol ⁻¹	λ /nm	Oscillator Strength (f)	Major transitions
S ₀	0.01 ^a			
S ₁	82.60	346	0.8213	H→L
S ₂	84.06	340	0.1639	H-1→L
S ₃	93.42	306	0.0160	H→L+1
S ₄	96.24	297	0.0468	H→L+2
T ₁	51.49	555		H→L
T ₂	70.50	406		H-1→L
T ₃	78.66	364		H→L+2 ; H-2→L
T ₄	92.64	309		H-1→L+3 ; H→L+3

a. 原始能量為 -908.17909 Hartress

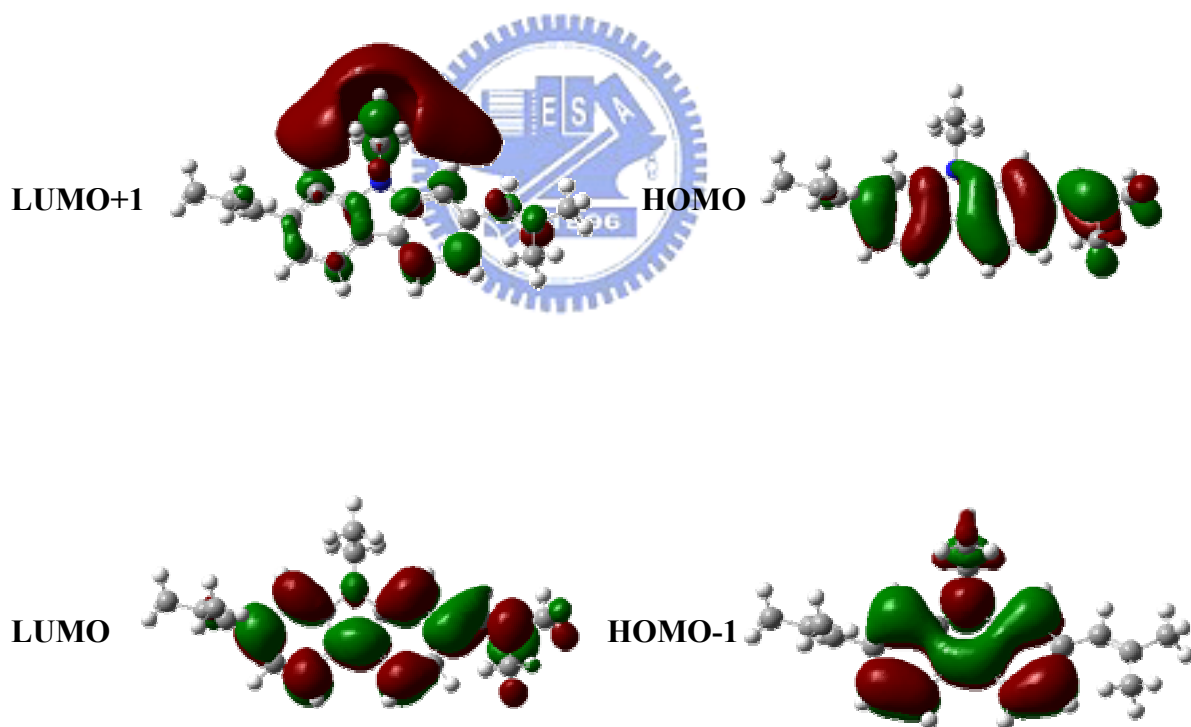


圖 4-21. 由B3LYP/6-31+G*理論計算所得到 2,7-DMVECz在P₁的分子軌域圖。

表 4-7. 2,7-DMVECz之P₂ TDDFT計算結果

Electronic states	$\Delta E / \text{Kcal mol}^{-1}$	λ / nm	Oscillator Strength (f)	Major transition
S ₀	0.02 ^a			
S ₁	87.72	326	0.0381	H-1→L
S ₂	91.68	312	0.5118	H→L
S ₃	95.94	298	0.0016	H→L+1
S ₄	96.24	297	0.0058	H-1→L+1
T ₁	61.10	468		H→L
T ₂	73.27	390		H-1→L
T ₃	73.27	307		H-1→L+2
T ₄	94.62	302		H-5→L

a. 原始能量為 -908.17704 Hartress

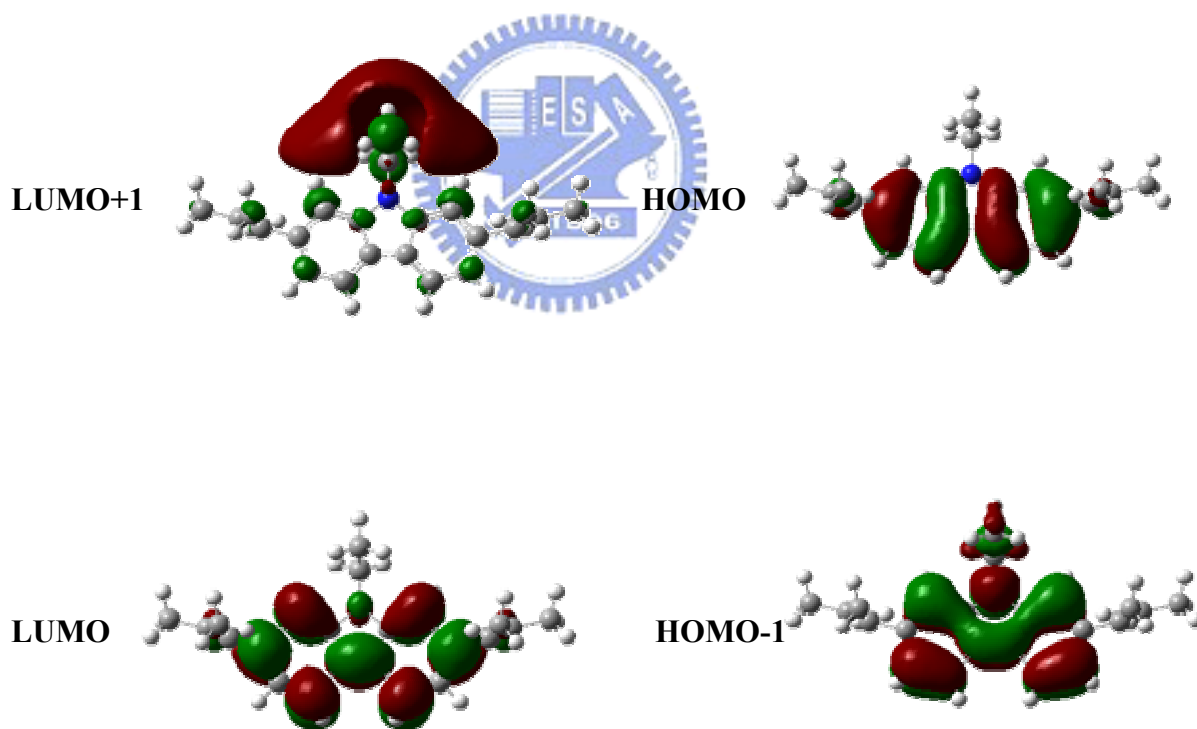


圖 4-22. 由B3LYP/6-31+G*理論計算所得到 2,7-DMVECz在P₂的分子軌域圖。

表 4-8. 3,6-DMVECz之P₁ TDDFT計算結果

Electronic states	$\Delta E/\text{Kcal mol}^{-1}$	λ/nm	Oscillator Strength (f)	Major transitions
S ₀	0.01 ^a			
S ₁	80.26	356	0.0628	H→L
S ₂	95.08	301	0.0294	H→L+1
S ₃	96.38	297	0.1885	H→L+2
S ₄	97.71	293	0.6510	H→L+1 ; H→L+2
T ₁	63.53	450		H→L
T ₂	63.53	418		H→L+1 ; H-1→L
T ₃	76.95	372		H-1→L ; H→L+1
T ₄	88.15	324		H-2→L

a. 原始能量為 -908.17986 Hartress

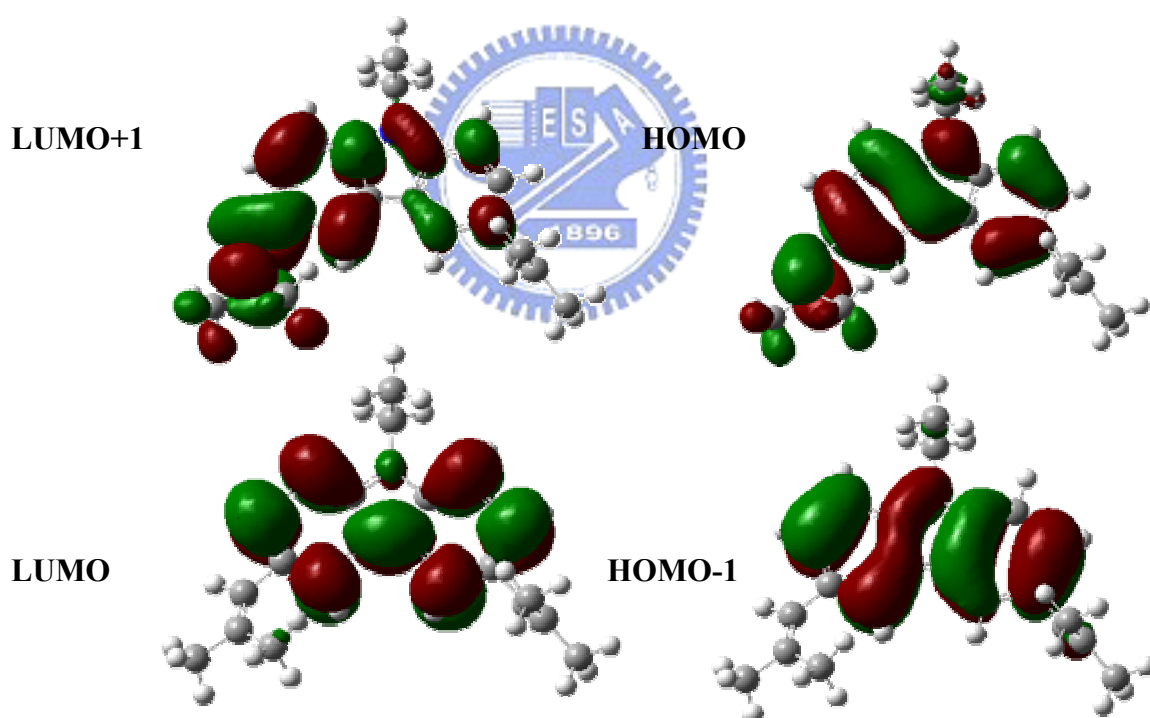


圖 4-23. 由B3LYP/6-31+G*理論計算所得到 3,6-DMVECz在P₁的分子軌域圖。

表 4-9. 3,6-DMVECz之P₂ TDDFT計算結果

Electronic states	$\Delta E / \text{Kcal mol}^{-1}$	λ / nm	Oscillator Strength (f)	Major transitions
S ₀	0.015 ^a			
S ₁	85.29	335	0.0647	H→L ; H-1→L
S ₂	94.88	301	0.2810	H-1→L
S ₃	96.16	297	0.0139	H→L+1
S ₄	96.25	297	0.0025	H-2→L
T ₁	63.17	453		H-1→L
T ₂	71.54	400		H→L
T ₃	90.29	317		H→L+2
T ₄	94.27	303		H-5→L ; H-4→L+2 ; H→L+6

a. 原始能量為 -908.17651 Hartress

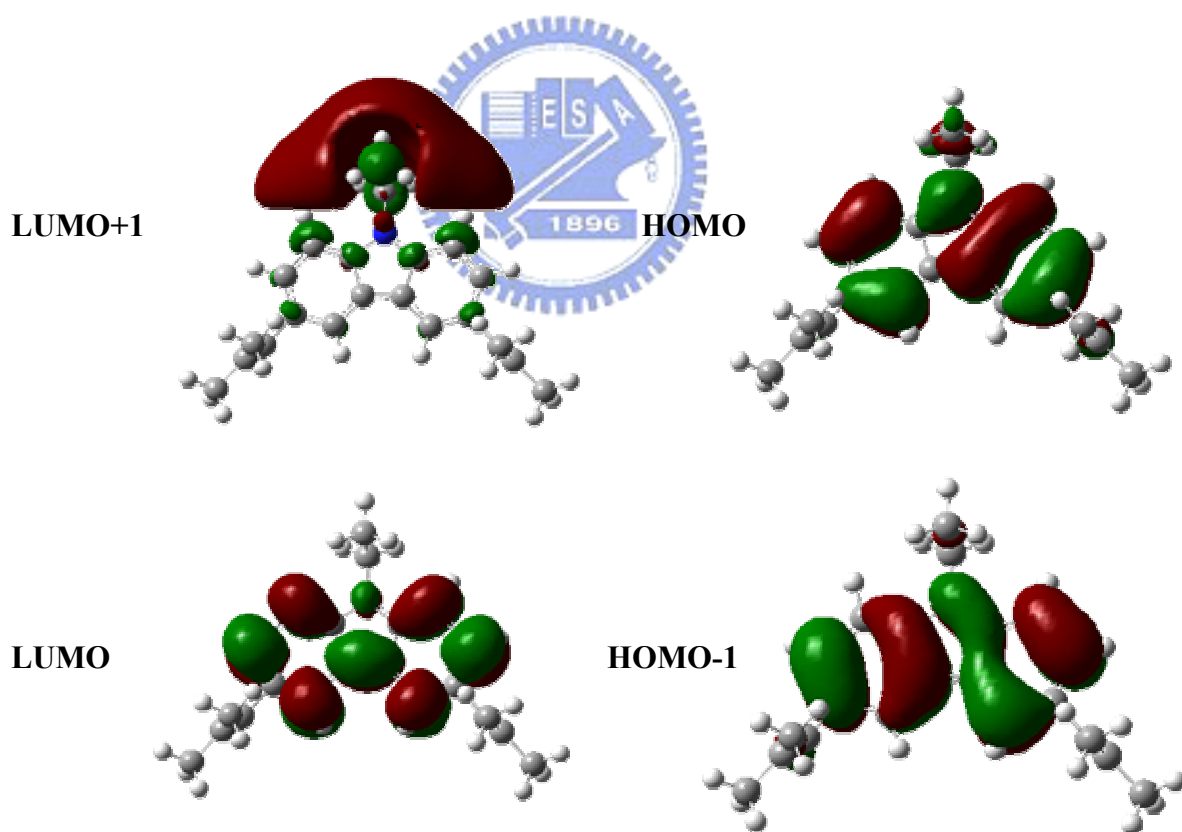


圖 4-24. 由B3LYP/6-31+G*理論計算所得到 3,6-DMVECz在P₂的分子軌域圖。

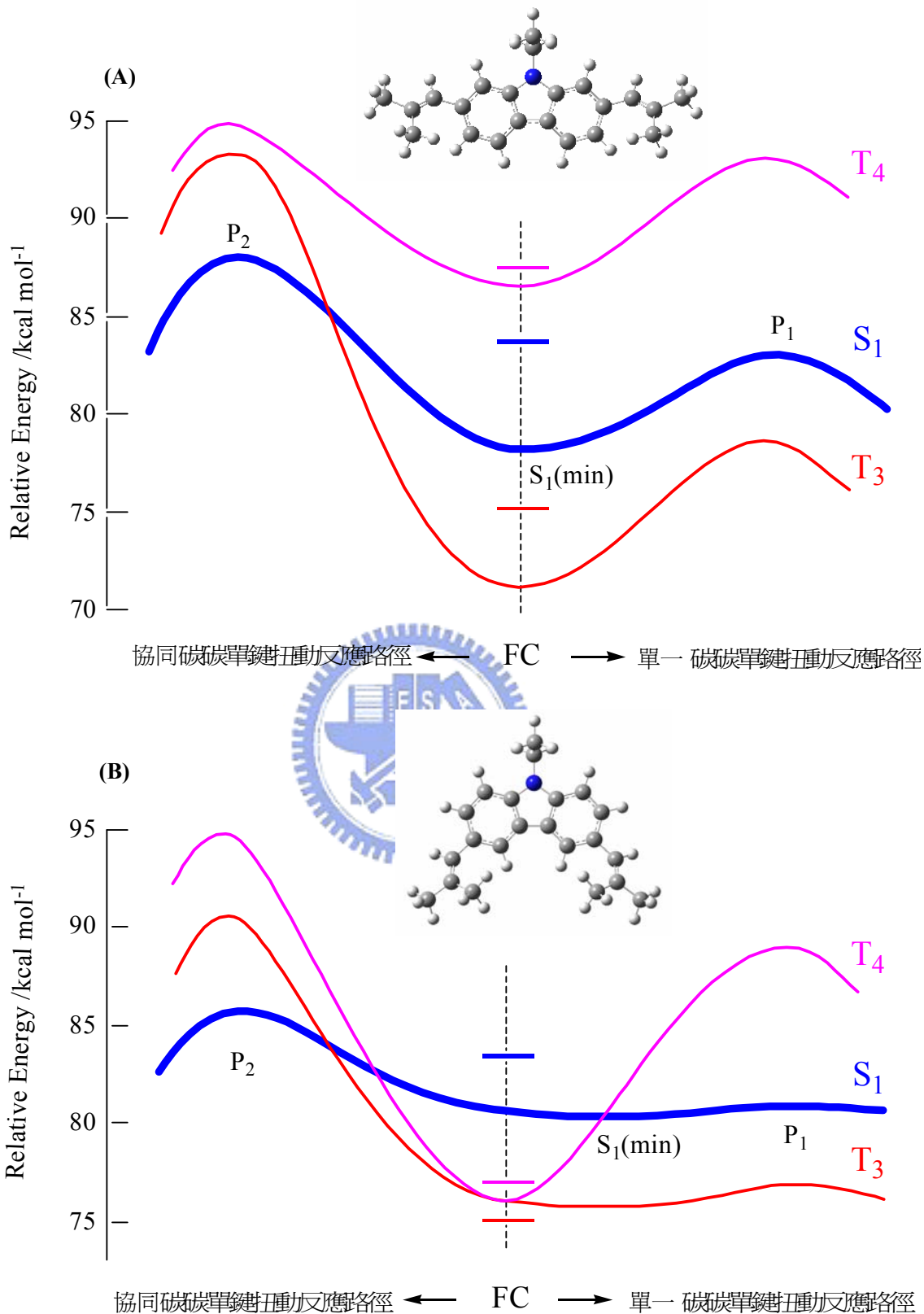


圖 4-25. (A) 2,7-DMVECz 及 (B) 3,6-DMVECz 沿著咪唑分子主體連接取代基的碳碳單鍵扭動反應路徑的位能面。

現象 (stoke shift) 也與計算推得 S_1 (min) 和FC組態 (3,6-DPVTCz為 S_3 但 2,7-DPVTCz為 S_2) 間的相對能量一致-理論計算顯示 3,6-咪唑分子衍生物的相對能量為 $\sim 11.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ 較 2,7-咪唑分子衍生物的值 ($\sim 8.0 \text{ kcal mol}^{-1}$) 來得大。

根據上述量子化學計算的結果，我們推測 2,7-咪唑分子衍生物 S_1 本質上具有兩性離子 (zwitterionic) 的特性，經由良好的電荷共振 (resonance) 導致其正、負電荷在分子整體完全分離。然而，對於 3,6-咪唑分子衍生物而言，其正、負電荷僅侷限分離在咪唑分子上，分別如圖 4-26 (A) 及 (B) 所示。因此，2,7-咪唑分子衍生物上的電子再分布將造成原本在雙甲基乙烯基和咪唑分子間易轉動的碳碳單鍵變為具有較剛硬不易轉動的雙鍵特性，這將使得此分子在 S_1 激發態的碳碳鍵轉動不易進行。然而，3,6-咪唑分子衍生物在 S_1 激發態其 π 電子共軛系統侷限在咪唑分子上，因此不會影響雙甲基乙烯基和咪唑分子間碳碳單鍵的轉動造成太大的能障，而使得由此碳碳單鍵轉動所造成的非輻射緩解過程變得非常有效。

在此，我們可以合理的認為，電子的共振分布以及激發態位能面上碳碳單鍵的轉動是造成 3,6-咪唑分子衍生物具有較小螢光量子產率的重要因素。

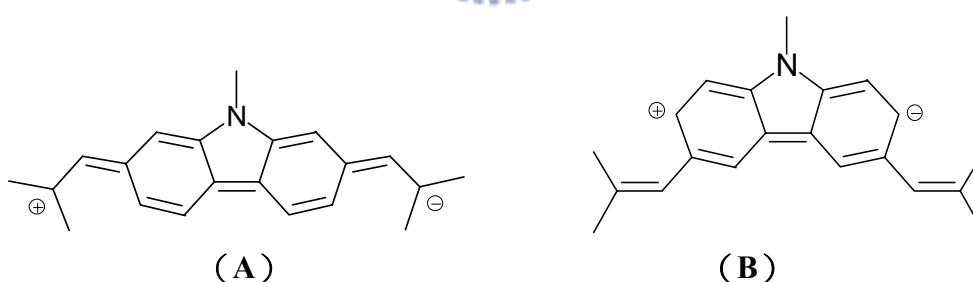


圖 4-26. (A) 2,7-DMVECz及 (B) 3,6-DMVECz在 S_1 激發態電子共振結構。

4-4 結論

藉由量子化學計算的模擬得知，在 3,6-咪唑分子衍生物具有經由碳碳單鍵轉動的有效系統間轉換去活化路徑，而對於 2,7-咪唑分子衍生物而言，由於電子可完整地在分子

內共振造成易轉動的碳碳單鍵在激發態變為較剛硬而具不易轉動的雙鍵特性。因此卞唑衍生物在激發態的去活化過程中，當 π 電子共軛取代基接在 3,6-位置時遠較其接在 2,7-位置更為有效。我們理論計算的結果可以合理解釋在螢光量子產率上 2,7-DPVTCz 及 3,6-DPVTCz 分子之間所觀測到約有兩個數量級差距的不尋常光物理現象。

