二芳基乙烯类化合物的光致关环及重排过程的研究

郭妮, 李苑莹, 李亚珍, 刘峰毅*

陕西省大分子科学重点实验室; 陕西师范大学化学化工学院, 西安 710062

*通讯作者, E-mail: fengyiliu@snnu.edu.cn

收稿日期: 2019-08-25; 接受日期: 2019-10-08; 网络版发表日期: 2019-10-16

国家自然科学基金(编号: 21873060, 21473107, 21636006)和中央高校基金创新团队项目(编号: GK201901007)资助

摘要 二芳基乙烯的光环化反应在分子开关和有机合成领域有重要应用. 本文选取Lovo等合成的三个二芳基乙烯类化合物(2-苯基-3-[3-2,5-二甲基噻吩]-2-环戊烯酮、2-苯基-3-[2-3,5-二甲基噻吩]-2-环戊烯酮及3-苯基-2-[3-2,5-二甲基噻吩]-2-环戊烯酮), 采用(TD)DFT、CASSCF和CASPT2方法对三个化合物的光环化反应及重排过程进行研究, 以探索羰基官能团及杂原子位置的不同对反应机理的影响以及光环化反应对后续重排过程的影响. 研究表明: 二芳基乙烯光环化反应为三个电子态、两类圆锥交叉参与的过程. 在三个化合物中, 噻吩中S原子位于分子外侧时, 光环化产物能量明显高于S位于内侧的情形, 关环过程最为困难; 当S原子同处内侧时, 羰基靠近噻吩一侧较靠近苯环一侧的激发态势能曲线平缓, 反应驱动力较小, 光环化较为困难. 此外, 通过重排反应生成的产物以及过渡态和产物能量的分析, 发现后续重排过程与光环化步骤发生的难易程度存在一致性, 光环化反应越容易发生, 重排反应也相应的越容易发生, 因此得到的产物产率也越高.

关键词 二芳基乙烯, 光致关环, 反应机理

1 引言

在众多的光致变色化合物中, 二芳基乙烯因热稳定性高、响应快、抗疲劳性好和量子产率高等优点, 在分子开关等领域有广阔的应用前景, 也被认为是最具潜力的光子存储材料之一^[1~3]. Irie等^[4]在1988年首次合成的二芳基乙烯化合物, 由中心烯桥和侧端芳杂环组成, 形成类似于1,3,5-己三烯的结构. 其后, Irie等^[5]发现, 通过引入噻吩、呋喃、吡咯等弱芳香性基团, 可以提高闭环异构体的热稳定性, 从而实现双稳

态二芳基乙烯的设计. 此后, 该类化合物的合成和应用得到了突破性进展.

二芳基乙烯的光环化反应已被理论和实验工作者广泛研究^[6~13]. 具有光致变色性质的二芳基乙烯在开环体和闭环体之间经历一个可逆的光异构化反应, 反应方向由辐射光波长决定. 在紫外光和可见光交替照射下, 二芳基乙烯发生可逆的类似6 π 电子体系的电环化反应, 引发分子在无色的开环体和有色的闭环体之间相互转换^[14]. 通常情况下, 由无色开环体到有色闭环体是在紫外光(如365 nm)的照射下进行, 而开环过

引用格式: Guo N, Li Y, Li Y, Liu F. Theoretical study on photo-induced ring closure and rearrangement of diarylethenes. *Sci Sin Chim*, 2019, 49: 1289–1298, doi: 10.1360/SSC-2019-0114

程则在可见光(一般在400~750 nm)条件下实现^[15]. 该类反应通常是一个超快过程, 时间尺度从亚皮秒到皮秒; 反应过程中, 分子由激发态Franck-Condon (FC)区域到基态产物, 需经历圆锥交叉(CI)参与的非绝热弛豫过程^[16~18].

近年来, 以二芳基乙烯为前驱体的光化学合成手段在有机合成中受到越来越多的关注. 例如, 将噻唑、苯衍生物作为芳基部分的二芳基乙烯类化合物可在光环化后经历一系列重排过程, 生成多样的产物^[19,20]. 该类反应可包含多个串联过程, 即己三烯光环化、氢原子转移重排以及杂环的裂环反应, 且产物的选择性受到取代基和杂原子的种类和位置的影响. 虽然光致关环反应已被实验和理论广泛研究, 但取代基和杂原子位置对该反应后续重排过程机理的影响, 目前仍鲜见报道. 因此, 本文选择Lovo等^[20]合成的1-苯基-1'-噻吩基乙烯化合物2-苯基-3-[3-2,5-二甲基噻吩]-2-环戊烯酮、2-苯基-3-[2-3,5-二甲基噻吩]-2-环戊烯酮及3-苯基-2-[3-2,5-二甲基噻吩]-2-环戊烯酮(**a**、**b**和**c**, 图1)为对象, 采用密度泛函理论(DFT)和多组态从头算方法探索其光化学反应及其重排反应机理, 考察羰基官能团或杂原子位置的差异对机理的影响. 我们希望研究结果能够对二芳基乙烯的化学反应机理研究和应用提供理论参考.

2 计算方法

首先在DFT/6-31G(d)水平优化了二芳基乙烯化合物**a**、**b**、**c**及其光致关环中间体的基态构型, 泛函分别选择CAM-B3LYP^[21~24]、B3LYP^[25~28]和 ω B97XD^[29].

三种泛函得到的基态结构与相对能量均相近(结果见图S1, 网络版补充材料), 因此对包含完整反应的探索仅选用CAM-B3LYP一种泛函完成. 在CAM-B3LYP/6-31G(d)水平下, 对**a**、**b**、**c**三个反应势能面上的所有驻点(即反应物R、中间体IM、过渡态TS、产物P等)的几何构型进行全参数优化, 通过频率分析^[30~32]对每个稳定点和过渡态进行验证, 并采用内禀反应坐标(IRC)法^[33]进一步确认反应路径中过渡态与反应物、产物间正确连接性.

考虑光环化反应势能面的多组态特征, 对关环过程主要采用完全活化空间自洽场方法(CASSCF)^[34~36]计算. CASSCF计算中采用四态平均(SA4-CASSCF)波函数; 活化空间由10个电子和10个前线 π 轨道组成, 表示为CAS(10e,10o) (活化轨道图见图S2~S4); 并通过固定C3-C3'距离(d_{CC})进行限制性几何优化, 构建基态 S_0 和激发态 S_1 的反应势能曲线. 为了描述基态和激发态间可能的非辐射跃迁过程, 采用Martínez等^[37,38]和Maeda等^[39]提出的惩罚函数方法, 在CASSCF水平下优化了 S_2/S_1 以及 S_1/S_0 势能面间的圆锥交叉. 作为参考, 对光环化反应步骤还采用含时密度泛函理论(TDDFT), 在TD-CAM-B3LYP/6-31G(d)水平下, 通过与CASSCF相同的非刚性扫描法优化得到 S_0 和 S_1 的关环势能曲线.

为进一步对反应势能面进行较可靠的定量描述, 在TD(DFT)及CASSCF优化的分子构型基础上, 进一步采用包含动态电子相关效应的多参考态二阶微扰理论(CASPT2)^[40~42]进行能量校正. CASPT2计算采用较大的6-311G(d,p)基组. (TD)DFT计算使用Gaussian 09^[43]程序完成, CASSCF和CASPT2计算选用MOLCA-

图1 本文研究的三个1-苯基-1'-噻吩基乙烯化合物**a**、**b**和**c**及其光化学反应(网络版彩图)

Figure 1 The three diarylethene compounds **a**, **b** and **c** and their photochemical reactions studied in this work (color online).

S@UU^[44,45]程序.

3 结果与讨论

a、**b**和**c**三种二芳基乙烯基态反应路径如图2所示. 其中, **R**→**IM1**为光致关环步骤(实验上通过**IM1**由**R**在波长365 nm的紫外光照射下生成), **TS1**为该步骤对应的热异构化过渡态; 光环化产物**IM1**可进一步经历氢迁移、碳硫键断裂和水解等过程生成最终产物. 图2红色虚框标出的为实验获得的产物, 如二芳基乙烯**b**的产物为**bIM2**, 随后的部分为理论推测的可能反应路径. 以下将分别讨论三种化合物的基态稳定构型、光致激发过程、光环化和重排过程.

3.1 基态几何构型与光激发过程

CAM-B3LYP/6-31G(d)和CASSCF/6-31G(d)水平优化的光环化步骤的基态稳定构型及重要的结构参数见图3. 总体而言, 两种方法优化的平衡构型结构相似, 除在开环结构**R**中由位阻较大的噻吩基旋转导致的二面角 φ' 和C3–C3'距离差异较大外(最大分别为~25°和0.3 Å左右), 其他参数均比较接近, 角度和二面角上相

差约0~2°, 键长相差不到0.1 Å. 经CASPT2能量校正之后, 两种水平优化结构的相对能量基本一致, 因此, 本文所采用的分别在CASPT2//CASSCF和CASPT2//CAM-B3LYP水平描述光环化步骤和重排过程的策略是可行的.

由于**a**、**b**和**c**三种化合物的主要区别在于羰基和硫原子位置(后者亦可理解为噻吩基取向)不同, 因此对其横向比较可以考察取代基和杂原子位置的影响. 对构型较为松散的**R**构型, 三个化合物在键角和二面角上最大差异分别为2°和7°, 在CAM-B3LYP/6-31G(d)和CASSCF/6-31G(d)水平下优化的C3–C3'距离差异分别为0.1和0.2 Å左右; 而对束缚较强的**IM1**构型, 三者的键角、二面角和键长差异明显减小, 分别为1°、2°和0.1 Å左右. 因此, 羰基官能团或者杂原子位置的不同, 对基态稳定构型的影响较小. 但三者的相对能量, 尤其是经CASPT2校正后的能量的差异却非常显著, 其中S原子位于分子外侧的**bIM1**构型的相对能量较**a**和**c**的关环异构体高出~10 kcal/mol, 因此**b**的关环反应从热力学平衡角度较**a**和**c**困难.

光化学反应依赖于初始条件, 尤其是激发光源的能量或者波长. 本文研究的三个二芳基乙烯类化合物

图2 二芳基乙烯化合物**a**、**b**和**c**的反应路径示意图(网络版彩图)

Figure 2 The proposed reaction paths for diarylethene **a**, **b** and **c** (color online).

图3 DFT-CAM-B3LYP和CASSCF/6-31G(d)方法优化的基态稳定构型的重要几何参数及经MS-CASPT2/6-311G(d,p)校正的能量(键角、二面角、键长和相对能量的单位分别为 $^\circ$ 、 $\text{\AA}$ 和 kcal/mol) (网络版彩图)

Figure 3 The optimized ground-state minima and important geometry parameters by CAM-B3LYP and CASSCF/6-31G(d), as well as the corrected energies by CASPT2/6-311G(d,p). (Dihedral) angles, bond length and relative energy are in $^\circ$, $\text{\AA}$ and kJ/mol (color online).

的光化学过程在实验上通过紫外光(365 nm)照射下引发^[20]。因此,我们在优化的基态构型基础上,首先考察了三种化合物的垂直激发能。

CASPT2//CAM-B3LYP和CASPT2//CASSCF/6-31G(d)计算结果发现,三个化合物的最大吸收均对应于 $S_0 \rightarrow S_1$ 的垂直跃迁(表S1,网络版补充材料),对应于最高已占轨道(HOMO)到最低未占轨道(LUMO)的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁(表S3)。其中,在CASPT2//CAM-B3LYP水平计算的**aR**、**bR**和**cR**构型的垂直激发能分别为109.1、98.6和94.2 kcal/mol ,在CASPT2//CASSCF/6-31G(d)水

平下的激发能为116.6、106.9和107.6 kcal/mol 。三者均明显高于实验上采用365 nm的紫外光源对应的辐射能($\sim 78.3 \text{ kcal/mol}$),因此采用波长更短的紫外光源可能能够更为有效地引发光环化反应。作为参照,我们还计算了关环中间体**IM1**的垂直激发能,对于**a**、**b**和**c**三个过程,其对应的最大吸收峰位置分别为54.1、60.0和52.9 kcal/mol (CASPT2//CAM-B3LYP结果)以及54.9、58.4和55.3 kcal/mol (CASPT2//CASSCF结果)。其中,对唯一具有实验吸收光谱的光环化产物**cIM1**,计算值与实验值(525 nm, $\sim 54.5 \text{ kcal/mol}$)吻合较好^[20]。

3.2 光环化反应机理

3.2.1 CASSCF水平下激发态的势能曲线

在CASPT2/6-311G(d,p)//CASSCF/6-31G(d)水平下计算的三个二芳基乙烯化合物光环化的 S_1 激发态过程势能曲线如图4所示(CASSCF/6-31G(d)优化的基态和激发态势能曲线, 在CASPT2/6-311G(d,p)//CASSCF/6-31G(d)能量校正结果及第一激发态稳定构型见图S5~S7). 图中, 带三角形标记和圆圈标记的实线为优化得到的单激发(π, π^*)和双激发(π^*)²势能曲线, 虚线则为上述势能曲线在其他态的投影.

以反应**a**为例, **aR**受光激发后到达(π, π^*)态的FC区域后, 沿关环反应方向(带三角形标记的实线)弛豫, 在C-C距离约2.5 Å附近, (π^*)²态的能量降低而(π, π^*)态上升, 二者发生交换, 分子在此发生非绝热弛豫; 其后激发态分子沿(π^*)²态势能曲线(带圆圈标记的实线)继续弛豫至2.1 Å附近, 此时(π^*)²态与闭壳层基态的能量接近简并, 并呈交叉的趋势; 再次跨越此交叉后, 分子可沿着基态势能面到达闭环中间体**aIM1** (或发生内转换而返回**aR**). 从CASPT2//CASSCF势能面初步分析可得, 反应的闭环机理为: **aR** $\rightarrow$ **aR**^{*} $\rightarrow$ **a**(π, π^*)/(π^*)²-CI1 $\rightarrow$ **a**(π^*)²/(π)²-CI $\rightarrow$ **aIM1** (对两类圆锥交叉的优

化结果将在下文给出). 此外, (π^*)²与(π, π^*)态在C-C键长1.7 Å左右再次发生交叉(因与闭环过程关联较弱, 在此不再赘述). 光环化反应**b**和**c**的反应机理与**a**相似, 亦是经历三个电子态、两类交叉点的非绝热过程. 不同的是, **b**与**c**的激发态势能曲线与**a**相比更为平缓, 且下降梯度**b** < **c** < **a**, 反映出二者较小的光环化驱动力和较低的光环化量子产率.

此外, 我们还在TD-CAM-B3LYP/6-31G(d)水平计算了上述三个体系的光环化势能曲线(结果列于图S8). 一方面, 由于双电子激发的缺失, TDDFT无法描述(π^*)²参与的强耦合区域(2.5~1.7 Å), 因此在探索二芳基乙烯的光环化机理中无能为力; 另一方面, TDDFT在FC及产物**IM1**区域描述的势能面与CASSCF趋势一致, 说明二者对平衡构型附近的基态和激发态的结果仍具有可比性.

3.2.2 S_2/S_1 和 S_1/S_0 圆锥交叉

对势能曲线的交叉和避免交叉区域进行CASSCF/6-31G(d)水平下的圆锥交叉搜索获得了两类、三个CI, 其中发生在 S_2 和 S_1 态间的交叉记为(π, π^*)/(π^*)²-CI1和(π, π^*)/(π^*)²-CI2, 而 S_1 与 S_0 态的交叉点记作(π^*)²/(π)²-

图4 MS-CASPT2/6-311G(d,p)//CASSCF/6-31G(d)计算的二芳基乙烯**a**、**b**和**c**的激发态光环化势能曲线(网络版彩图)

Figure 4 The computed excited-state ring-closure potential energy profiles of **a**, **b** and **c** by MS-CASPT2/6-311G(d,p)//CASSCF/6-31G(d) (color online).

CI. 与光环化过程密切相关的两类CI如图5所示(S_2/S_1 -CI2的结构见图S9).

对比a、b和c三个化合物的 $(\pi,\pi^*)/(\pi^*)^2$ -CI1与FC结构(即基态构型R, 图3)可以发现, 从FC出发至 $(\pi,\pi^*)/(\pi^*)^2$ -CI1, 主要结构参数变化为反映芳基旋转的 φ 和 φ' 二面角的减小, 这是由于激发态与基态电子结构的差异, 使得C1-C2和C1'-C2'键由单键趋向于双键性质, 造成芳基趋向于与中心乙烯共平面. 进一步对比三个CI的 φ/φ' 还可看出, 在a和b中 φ 的减小程度较 φ' 显著,

而在c中则相反, 说明芳基与中心乙烯单元的较大共平面趋势出现在羰基一侧, 而与芳基的类型(苯环或噻吩)以及噻吩中S原子的位置(内侧或外侧)基本无关. 此外, 三种CI结构中C3-C3'的距离也与羰基位置呈一定相关性, 其中羰基在噻吩一侧的化合物c的C-C键长小于羰基在苯环一侧的化合物a和b. 尽管三者的结构呈现一定差异, 但经CASPT2校正后三个 $(\pi,\pi^*)/(\pi^*)^2$ -CI均具有相似的能量, 且在该处发生耦合的两态能量与FC的能量相近, 因此分子均可跨越较低的势垒非辐

图5 CASSCF/6-31G(d)方法优化的a、b和c三个化合物 S_2/S_1 -CI1和 S_1/S_0 -CI的重要几何参数及经MS-CASPT2/6-311G(d,p)校正的能量(键角、二面角、键长和相对能量的单位分别为°、Å和kJ/mol) (网络版彩图)

Figure 5 The optimized S_2/S_1 -CI1 and S_1/S_0 -CI and important geometry parameters by CASSCF/6-31G(d), as well as the corrected energies by CASPT2/6-311G(d,p). (Dihedral) angles, bond length and relative energy are in °, Å and kJ/mol (color online).

射弛豫到 $(\pi^*)^2$ 态。

分子到达 $(\pi^*)^2$ 态后, 可继续沿C-C距离缩短的方向抵达该势能面与基态的交叉点 $(\pi^*)^2/(\pi)^2$ -CI。该类CI与FC及 $(\pi, \pi^*)/(\pi^*)^2$ -CI相比, 除具有更短的C-C距离外, 也呈现不同的几何结构特征。首先, φ 和 φ' 二面角的变化趋势出现反转, 在 $(\pi, \pi^*)/(\pi^*)^2$ -CI中羰基一侧减小的二面角此时明显增大, 恢复到与FC中相近的程度; 而与羰基处于反式位置的取代基的旋转二面角则继续减小到接近 0° 。其次, 由 $(\pi, \pi^*)/(\pi^*)^2$ -CI到 $(\pi^*)^2/(\pi)^2$ -CI, 芳基与乙烯的键角 α 和 α' 亦明显减小, 更趋近于基态IM1中的情形。三个CI的能量与 $(\pi, \pi^*)/(\pi^*)^2$ -CI相比均下降了约10 kcal/mol, 表现出较好的持续性, 因此分子可经历 $(\pi^*)^2/(\pi)^2$ -CI继续无辐射弛豫到闭壳层基态。

需要说明的是, 本部分对CI的优化均在CASSCF水平下完成, 而能量则经过CASPT2校正, 经校正后的能量在CI处均出现了较大的势能面间能隙。造成这一差异的原因是本文研究的含杂原子体系中动态相关效应的贡献较为显著, 但由于CASPT2直接优化CI在计

算量上无法承受, 因此CASPT2//CASSCF仍是目前能够给出定性上合理、定量上可接受的为数不多的计算方案之一。

3.3 重排反应机理

光环化反应后, IM1还发生了氢迁移、碳硫键的断裂以及异构体互变等重排反应。三个化合物在MS-CASPT2/6-311G(d,p)//CAM-B3LYP/6-31G(d)水平下的势能剖面图如图6所示(CAM-B3LYP/6-31G(d)优化的三个反应的势能剖面图及重要结构见图S10~S12)。

反应物aR在紫外光照射下发生关环反应生成中间体aIM1, aIM1经过过渡态aTS2并克服20.8 kcal/mol的势垒生成中间体aIM2; 之后中间体aIM2发生C-S键的断裂, 经过渡态aTS3 (越过44.0 kcal/mol的势垒)生成中间体aIM3; 中间体aIM3到产物aP的反应为同分异构体的互变, 对应的过渡态aTS4的能垒高度为15.9 kcal/mol。其中, aIM2→aIM3的C-S键断裂步骤为速控步骤。

对S原子处于外侧的二芳基乙烯b, 其与a在生成

图6 MS-CASPT2/6-311G(d,p)//CAM-B3LYP/6-31G(d)水平下化合物a、b和c的势能剖面图(网络版彩图)

Figure 6 The computed potential energy profile of a, b and c by CASPT2/6-311G(d,p)//CAM-B3LYP/6-31G(d) (color online).

IM2之前的机理基本相同, **bTS2**对应的氢迁移步骤势垒为19.0 kcal/mol, 略低于**a**. 对**bIM2**的C-S键断裂过程的MS-CASPT2/6-311G(d,p)//CAM-B3LYP/6-31G(d)计算表明, **bIM2**经过渡态**bTS3**生成C-S键断裂产物**bP**需跨越的势垒高达70.6 kcal/mol, 因此在室温下反应难以发生, 这与Lovo等^[20]发现的**b**的光反应生成**bIM2**的实验观测一致.

同样, 羰基在噻吩一侧的化合物**c**与上述两个反应在生成**IM2**前的过程相同. 之后, 中间体**cIM2**发生氢迁移, 经过渡态**cTS3**越过47.8 kcal/mol的势垒生成中间体**cIM3**, 中间体**cIM3**发生C-S键的断裂, 经过渡态**cTS4**克服2.4 kcal/mol的势垒生成产物**cIM4**. **c**与**a**的不同之处主要在于碳硫键断裂, 在**a**中碳硫键的断裂为由C1到S的氢迁移引发的协同过程, 而**c**中则先经历C1上的氢迁移到硫原子上, 而后才发生碳硫键的断裂. Lovo等的报道显示, **cIM4**可继续水解生成酮式产物**cP**; CAM-B3LYP/6-31G(d)计算的该过程的速控步骤势垒为65.0 kcal/mol, 高于氢迁移过渡态**cTS3**对应的势垒. 但在过程**c**中的速控步骤势垒(65.0 kcal/mol)较**a**中(44.0 kcal/mol)高出21.0 kcal/mol, 因此**c**的产率可能较**a**更低.

从三个反应的重排过程速控步骤势垒可知, 其重排过程从易到难顺序为**a** > **c** > **b**, 而上文讨论的光环化反应发生的关环倾向性同样为**a** > **c** > **b**, 二者呈现出令人意外的一致性. 但由于重排过程的速控步骤分别对应从**IM2**出发的不同过程(即C-S键断裂、 α -H迁移和 β -H迁移, 图2和6), 对形成不同高度势垒的原因, 在目前选定的研究对象中尚难以通过电子结构因素明确解释. 因此, 我们认为, 此处重排和光环化的难易程度

属于偶然一致, 其成因可能需要扩展研究对象后进一步深入探讨. 从重排的产物来看, **b**只发生到**bIM2**这一步, 而无法进行后续的反应, 证明**b**的重排反应没有**a**和**c**容易进行; 而从生成产物**aP**和**cP**的难易程度来看, **a**显然要比**c**更容易. 对比理论与实验的计算结果, Lovo等^[20]提出化合物**b**的反应机理仅发生到**bP**这一步, 并且在实验上**aP**的产率为70%, **cP**的产率为25%. 由此可见, 我们计算得到的结果与实验的结果有很好的的一致性.

4 结论

本文采用CASPT2/(TD)DFT和CASPT2//CASSCF理论方法研究了三个二芳基乙烯类化合物的光致关环及重排过程的机理. 通过对计算结果进行分析可以得到如下结论. (1) 三个二芳基乙烯化合物发生闭环反应的机理均为三个电子态和两类圆锥交叉参与的非绝热过程, 对应过程为 $R \rightarrow R^* \rightarrow (\pi, \pi^*) / (\pi^*)^2 - CI1 \rightarrow (\pi^*)^2 / (\pi)^2 - CI \rightarrow IM1$. (2) 对比激发态势能曲线发现, 噻吩中S原子位于分子外侧时(对应二芳基乙烯**b**), 光环化产物能量明显高于S位于分子内侧的情形, 且激发态势能曲线最为平缓, 反应驱动力小, 光环化过程最为困难; 当S原子同处内侧时, 羰基靠近噻吩一侧(对应二芳基乙烯**c**)较靠近苯环一侧(**a**)的势能面平缓, 光环化较为困难; 三个化合物光环化反应发生的关环倾向性的顺序为**a** > **c** > **b**. (3) 发现后续重排过程与光环化步骤发生的难易程度存在一致性, 即光环化反应越易进行, 其后的重排反应越易进行, 且得到的产物产率越高.

补充材料

本文的补充材料见网络版<http://chemcn.scichina.com>. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

参考文献

- Guo X, Zhou J, Siegler MA, Bragg AE, Katz HE. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 4782–4786
- Gong T, Feng J, Wei W, Huang W. *Prog Chem*, 2006, 18: 698–706 (in Chinese) [龚涛, 冯嘉春, 韦玮, 黄维. 化学进展, 2006, 18: 698–706]
- Irie M. *Chem Rev*, 2000, 100: 1685–1716
- Irie M, Mohri M. *J Org Chem*, 1988, 53: 803–808
- Nakamura S, Irie M. *J Org Chem*, 2002, 53: 6136–6138
- Irie M. *Proc Jpn Acad Ser B*, 2010, 86: 472–483

- 7 de Keukeleire D, He SL. *Chem Rev*, 1993, 93: 359–380
- 8 Zhou J, Guo X, Katz HE, Bragg AE. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 10841–10850
- 9 Jørgensen KB. *Molecules*, 2010, 15: 4334–4358
- 10 Gilbert A. Cyclization of stilbene and its derivatives. In: Horspool W, Lenci F, Eds. *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology*. Vols. 1 and 2. Chapter 33. 2nd Ed. Boca Raton: CRC Press, 2004
- 11 Kellogg RM, Groen MB, Wynberg H. *J Org Chem*, 1967, 32: 3093–3100
- 12 Smith MC, Snyder JA, Streifel BC, Bragg AE. *J Phys Chem Lett*, 2013, 4: 1895–1900
- 13 Wilson D, Branda NR. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 5431–5434
- 14 Irie M, Uchida K. *B Chem Soc Jpn*, 1998, 71: 985–996
- 15 Sun F, Zhang F, Guo H, Zhou X, Wang R, Zhao F. *Tetrahedron*, 2003, 59: 7615–7621
- 16 Boggio-Pasqua M, Ravaglia M, Bearpark MJ, Garavelli M, Robb MA. *J Phys Chem A*, 2003, 107: 11139–11152
- 17 Perrier A, Aloise S, Olivucci M, Jacquemin D. *J Phys Chem Lett*, 2013, 4: 2190–2196
- 18 Aloïse S, Sliwa M, Buntinx G, Delbaere S, Perrier A, Maurel F, Jacquemin D, Takeshita M. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15: 6226–6234
- 19 Lvov AG, Shirinian VZ, Kachala VV, Kavun AM, Zavarzin IV, Krayushkin MM. *Org Lett*, 2014, 16: 4532–4535
- 20 Lvov AG, Shirinian VZ, Zakharov AV, Krayushkin MM, Kachala VV, Zavarzin IV. *J Org Chem*, 2015, 80: 11491–11500
- 21 Becke AD. *J Chem Phys*, 1993, 98: 5648–5652
- 22 Casida ME, Jamorski C, Casida KC, Salahub DR. *J Chem Phys*, 1998, 108: 4439–4449
- 23 Yanai T, Tew DP, Handy NC. *Chem Phys Lett*, 2004, 393: 51–57
- 24 Adamo C, Jacquemin D. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 845–856
- 25 Bauernschmitt R, Ahlrichs R. *Chem Phys Lett*, 1996, 256: 454–464
- 26 Vosko SH, Wilk L, Nusair M. *Can J Phys*, 2008, 58: 1200–1211
- 27 Lee C, Yang W, Parr RG. *Phys Rev B*, 1988, 37: 785–789
- 28 Becke AD. *Phys Rev A*, 1988, 38: 3098–3100
- 29 Chai JD, Head-Gordon M. *J Chem Phys*, 2008, 128: 084106
- 30 Badger RM, Bauer SH. *J Chem Phys*, 1937, 5: 839–851
- 31 Wong MW. *Chem Phys Lett*, 1996, 256: 391–399
- 32 Broda MA, Buczek A, Kupka T, Kaminsky J. *Vib Spectr*, 2012, 63: 432–439
- 33 Fukui K. The path of chemical reactions—the IRC approach. *Acc Chem Res*, 1981, 14: 363–368
- 34 Krausbeck F, Mendive-Tapia D, Thom AJW, Bearpark MJ. *Comput Theor Chem*, 2014, 1040–1041: 14–19
- 35 Malmqvist PÅ, Roos BO, Schimmelpfennig B. *Chem Phys Lett*, 2002, 357: 230–240
- 36 Kerridge A. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15: 2197–2209
- 37 Levine BG, Ko C, Quenneville J, Martínez TJ. *Mol Phys*, 2006, 104: 1039–1051
- 38 Levine BG, Coe JD, Martínez TJ. *J Phys Chem B*, 2008, 112: 405–413
- 39 Maeda S, Ohno K, Morokuma K. *J Chem Theor Comput*, 2010, 6: 1538–1545
- 40 Andersson K, Malmqvist P-, Roos BO. *J Chem Phys*, 1992, 96: 1218–1226
- 41 Finley J, Malmqvist PÅ, Roos BO, Serrano-Andrés L. *Chem Phys Lett*, 1998, 288: 299–306
- 42 Andersson K. *Theoret Chim Acta*, 1995, 91: 31–46
- 43 Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Montgomery JA, Vreven T, Kudin KN, Burant JC, Millam JM, Iyengar SS, Tomasi J, Barone V, Mennucci B, Cossi M, Scalmani G, Rega N, Petersson GA, Nakatsuji H, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Klene M, Li X, Knox JR, Hratchian HP, Cross JB, Bakken V, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann RE, Yazyev O, Austin AJ, Cammi R, Pomelli C, Ochterski JW, Ayala PY, Morokuma K, Voth GA, Salvador P, Dannenberg JJ, Zakrzewski VG, Dapprich S, Daniels AD, Strain MC, Farkas O, Malick DK, Rabuck AD, Raghavachari K, Foresman JB, Ortiz JV, Cui Q, Baboul AG, Clifford S, Cioslowski J, Stefanov BB, Liu G, Liashenko A, Piskorz P, Komaromi I, Martin RL, Fox DJ, Keith T, Al-Laham MA, Peng CY, Nanayakkara A, Challacombe M, Gill PMW, Johnson B, Chen W, Wong MW, Gonzalez C, Pople JA. Gaussian 09. Revision A.02. Wallingford CT: Gaussian, Inc., 2009
- 44 Karlström G, Lindh R, Malmqvist PÅ, Roos BO, Ryde U, Veryazov V, Widmark PO, Cossi M, Schimmelpfennig B, Neogrady P, Seijo L.

Comput Mater Sci, 2003, 28: 222–239

- 45 Aquilante F, de Vico L, Ferré N, Ghigo G, Malmqvist PÅ, Neogrády P, Pedersen TB, Pitonňák M, Reiher M, Roos BÅO, Serrano-Andrés L, Urban M, Veryazov V, Lindh R. *J Comput Chem*, 2009, 31: 224–247

Theoretical study on photo-induced ring closure and rearrangement of diarylethenes

Ni Guo, Yuanying Li, Yazhen Li, Fengyi Liu*

Key Laboratory for Macromolecular Science of Shaanxi Province, School of Chemistry & Chemical Engineering, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China

*Corresponding author (email: fengyiliu@snnu.edu.cn)

Abstract: Photocyclozation of diarylethene has wide applications in molecular switches and in organic synthetic chemistry. In this work, we carried out (TD)DFT, CASSCF and CASPT2 calculations to study the reaction mechanism of photo-induced ring closure and rearrangement of three photochromic diarylethene compounds, including 2-phenylcyclopent-3-[3-2,5-dimethylthiophen]-2-enone, 2-phenylcyclopent-3-[2-3,5-dimethylthiophen]-2-enone and 3-phenylcyclopent-2-[3-2,5-dimethylthiophen]-2-enone. The effects of different positions of carbonyl group and thiophene-sulfur atom are emphasized. The results show that the cyclozation of diarylethene obeys a three-state, two-conical-intersection mechanism. When the thiophene-S atom is on the outside of the molecule, the ring-closure product is higher in energy than those with an inner S atom, suggesting that the photocyclozation process is more difficult. When S atoms are both on the inner side, the diarylethene with carbonyl group near the thiophene side has less sloped excited-state potential energy surface (PES) than that with a carbonyl group near the benzene ring, thus has lower driving force and is more difficult for cyclozation. In addition, by comparing the barriers of the rate-determining steps in the rearrangement processes, it is found that the tendency of the rearrangement processes is consistent with the photocyclozation reactions, i.e., the easier photo-induced ring-closure is always accompanied by easier thermal rearrangement, which in together leads to a higher product yield.

Keywords: diarylethene, photocyclozation, reaction mechanism

doi: [10.1360/SSC-2019-0114](https://doi.org/10.1360/SSC-2019-0114)