

取代苯乙烯基吡嗪光物理行为的研究 *

李泽敏 吴世康

(中国科学院感光化学研究所, 北京 100101)

摘要 合成了一系列带有不同推、拉电子能力的取代苯乙烯基吡嗪化合物, 测定了它们在不同极性、不同粘度介质条件下的吸收光谱和发射光谱. 结果表明, 异构化和邻近效应是导致该类化合物荧光量子产率较低的主要原因, 而取代基的性质对它们的发光行为以及光异构化行为均有很大影响.

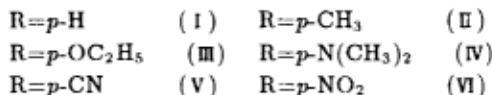
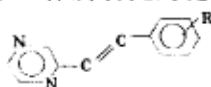
关键词: 吡嗪, 光物理, 邻近效应, 异构化

近年来, 对含氮杂环芪类化合物的光物理及光化学行为的研究受到较多注意^[1,2]. 这是由于氮原子的引入能显著影响化合物的光化学特性^[3-5]. 如其 (n, π^*) 跃迁与邻近的 (π, π^*) 间的振动相互作用, 可增加非辐射衰变(内转换和系间窜越), 导致激发分子的显著失活. Mazzucato^[6]和 Whitten^[7]曾对苯乙烯基吡啶(StPs)及 1, 2-二吡啶基乙烯(DPEs)进行过研究, 发现这些化合物的荧光和异构化量子产率均较为低, 快速的内转换不仅是吡啶的主要失活途径, 而且也是 2-或 4-StPs 和 2, 2'-或 4, 4'-DPEs 的重要失活过程. 因此, 在室温条件下, 大部分激发态分子主要通过内转换失活, 而在低温刚性介质中, 系间窜越则更为有效. 间位异构体 3-StP 和 3,3'-DPE 由于其 π 和 π^* 轨道在间位有相邻近的节点, 故而排除了 (n, π^*) 态与其邻近的 (π, π^*) 间的耦合跃迁, 使得其光物理行为有所不同.

对芪类化合物衍生物的荧光发光及其顺反异构化行为的研究表明, 当其两端联有推、拉电子能力的基团, 构成了分子内共轭的电荷转移化合物时, 其荧光发射会有较大幅度的增加^[8,9]. 若用吡嗪基取代苯环, 由于 N 原子的引入, 导致 (n, π^*) 态的出现, 因而其光物理行为与芪类化合物将有很大的不同. 一般认为含一个氮原子的杂环, 如吡啶, 常是以电子受体存在于化合物中, 但对于吡嗪基推、拉电子能力尚未见明确报导. 特别对这类化合物的光物理及光谱行为尚未见到详细研究, 有必要作进一步的工作.

1 实验

本工作所研究的化合物结构式如下:



所有化合物的合成均通过相应的芳香醛与 2-甲基吡嗪经 Aldol 缩合反应而成, 经硅胶薄层色谱及重结晶纯化, 并经元素分析、IR 谱及 ¹H NMR 检测证明结构正确无误. 实验中所用各种溶剂除乙腈为市售光谱纯试剂、甘油为分析纯试剂未作纯化处理外, 其余均按 Perrin 等^[10]提出的方法纯化后使用. 工作中所有吸收光谱和荧光发射光谱分别在 Hitachi 330 型紫外-可见分

1995-09-04 收到初稿, 1995-11-20 收到修改稿. 联系人: 吴世康. * 国家自然科学基金资助项目

光光度计及 Hitachi-MPF-4 型荧光光谱仪上记录。荧光量子产率的测定是以荧光素 ($\phi_f=0.93$) 的 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液为荧光参比标准, 经比较而测得。

2 结果与讨论

表 1 中列出了上述六种化合物在不同溶剂中的最大吸收峰值和最大发射峰处波长。从表中可以看到, 随着取代基 R 推电子能力的增大, 化合物的最大吸收峰值从化合物 (I) 的 310 nm 红移到化合物 (IV) 的 380 nm, 表明化合物 (IV) 因强推电子基 $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 基的引入, 使整个体系的电荷转移程度要较其它几种化合物显著提高, 从而导致其最大吸收波长明显红移。此外, 从其发射峰值波长随溶剂极性的变化也说明强推电子基团的引入, 对分子的极化有着极为强烈的效果。

表 1 六种化合物在不同溶剂中的最大吸收峰值和最大发射值处波长 (nm)

Table 1 Maximum absorption and emission wavelength of these compounds in different solvents

Solvents	(I)		(II)		(III)		(IV)		(V)		(VI)	
	λ^{ab}	λ^{em}	λ^{ab}	λ^{em}	λ^{ab}	λ^{em}	λ^{ab}	λ^{em}	λ^{ab}	λ^{em}	λ^{ab}	λ^{em}
Cyclohexane	310	376	324	384	340	398	380	420	323	408	328	408
Ether	310	379	325	387	340	407	380	468	323	418	330	419
Ethylacetate	310	382	326	394	340	416	380	493	324	419	331	427
THF	310	386	328	395	340	422	382	507	325	420	331	435
Acetonitole	310	390	326	407	340	438	380	540	322	422	332	439

表 2 六种化合物在激发态和基态时偶极矩差值 $\Delta\mu_{cg}$

Table 2 The changes of dipolemoment between excited state and ground state

Compound	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)	(VI)
$\Delta\mu/\text{C}\cdot\text{m}$	7.31	8.94	13.4	19.6	7.67	10.3

苯乙烯基吡嗪化合物的荧光光谱, 利用 Bilot-Kawski 方法处理^[11], 通过标准步骤可计算得到各化合物激发态和基态的偶极矩变化值 $\Delta\mu_{cg}$, 列于表 2。

从表中可以看出, 随着取代基 R 推电子能力的加强如化合物 (I)~(IV), 或其拉电子能力的加强如化合物 (V)~(VI), 其基态和激发态间的偶极矩差值逐步增大, 表明取代基推、拉电子能力的变化对化合物光诱导电荷转移以及化合物分子的极化有很大的影响。

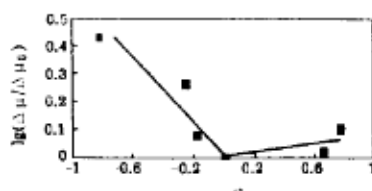


图 1 六种化合物的 $\lg(\Delta\mu/\Delta\mu_0)$ 与 σ 值的关系
Fig.1 The plot of $\lg(\Delta\mu/\Delta\mu_0)$ of these compounds with σ values

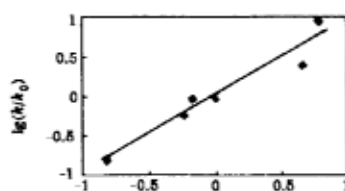


图 2 六种化合物的 $\lg(k/k_0)$ 与 σ 值的关系
Fig.2 The plot of $\lg(k/k_0)$ of these compounds with σ values

对于取代基推 - 拉电子能力大小的量度, 可以利用 Hammett 方程中的取代基常数 σ 定量给出^[12]: 吸电子取代基的 σ 值为正; 反之, 给电子的 σ 值为负。用六种化合物在激发态和基态时偶极矩差值的对数 $\lg(\Delta\mu/\Delta\mu_0)$ 与取代基 R 的 σ 值作图, 可得到图 1 的结果。

从图中可以看到, 随着取代基的拉电子能力增加, $\lg(\Delta\mu/\Delta\mu_0)$ 有一个先降低而后增加的趋势, 即存在一个极小值。一般说来, 吡嗪基团相对于强的电子给体表现为受体的性质, 如化合

物 (II)~(IV), 整个分子体系的偶极矩方向应由苯环指向吡嗪环. 上列结果表明, 化合物 (IV) 受激发时, 发生了最大程度的极化, 有着最大的偶极矩差值. 但比较化合物 (V) 和 (VI), 可以发现, 随着 R 基取代基从 -CN 到 -NO₂ 基拉电子能力的增加, 分子内电荷转移也有所增加. 已知腈基和硝基均为较强的拉电子基团, 如果说分子内的吡嗪部分也是一较强的拉电子基, 则化合物 (V) 和 (VI) 就不易发生光诱导电荷转移, 产生出一定的 $\Delta\mu$ 值. 显然, 在化合物 (V) 和 (VI) 的分子中, 由于腈基和硝基强烈的拉电子能力, 因此吡嗪基可能作为弱的电子给体存在于分子之中, 于是在光激发下可引起电荷转移, 表现出一定的 $\Delta\mu$ 值. 但此时偶极矩的方向则与化合物 (I)~(IV) 的方向恰恰相反, 整个分子体系的偶极矩方向应由吡嗪环指向苯环.

荧光量子产率和固有寿命间存在下列关系^[13]:

$$\tau_0 = \frac{1}{k_f} = \frac{3.47 \times 10^8}{\nu_0^2} \left(\int \epsilon d\tilde{\nu} \right)^{-1}$$

$$\Phi_f = k_f / (k_f + k_d)$$

式中 $\tilde{\nu}_0$ 为最大吸收峰值处的波数 (cm^{-1}), $\int \epsilon d\tilde{\nu}$ 为消光系数, 为实验的摩尔吸光系数对吸收带宽度的积分, k_f 为辐射衰减速度常数, k_d 为非辐射衰减速度常数, 则按上式可算出各化合物的 k_f 、 k_d .

定义 k 为不同取代的苯乙烯基吡嗪化合物在环己烷中的非辐射衰减常数, k_0 为未取代的苯乙烯基吡嗪在环己烷中的非辐射衰减常数, 用 $\lg(k/k_0)$ 对取代基常数 σ 作图, 得到图 2 的结果.

从图中可以看到, $\lg(k/k_0)$ 对 σ 呈现较好的线性关系, 表明取代基拉电子能力增加, 其激发分子非辐射衰减速率常数增大.

表 3 六种化合物在不同极性、不同粘度溶剂中的荧光量子产率 Φ_f

Table 3 Fluorescence quantum yields of these compounds in different polar or viscous solvents

	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)	(VI)
Acetonitril	0.006	0.009	0.014	0.141	0.002	0.0005
THF	0.006	0.009	0.012	0.108	0.002	0.0006
Ethyl acetate	0.005	0.008	0.012	0.106	0.002	0.0007
Ether	0.005	0.007	0.010	0.077	0.002	0.0006
Cyclohexane	0.005	0.006	0.008	0.029	0.003	0.0006
Liquid paraffin	0.065	0.019	0.011	0.043	0.0079	0.0026
Φ_{Cy} / Φ_{P_0}	13.0	3.1	1.4	1.4	2.6	4.3

表 3 列出了六种化合物在不同极性、不同粘度溶剂中的荧光量子产率. 可以看出, 对于取代苯乙烯基吡嗪化合物, 无论非极性或非极性溶剂中其荧光量子产率均很小. 这说明该类化合物双键异构化仍应是主要衰变通道之一. 但和芪类化合物相比, 苯乙烯基吡嗪所不同的还有 N 原子的引入, 因此即使减少其异构化的过程 (如增大介质的粘度), 其荧光量子产率仍然很小, 这可从表 3 看出. 数据表明, 苯乙烯基吡嗪化合物与芪有着明显的不同, 芪在低粘度溶剂中的荧光量子产率为 0.05, 而增加其周围环境刚性, 其荧光量子产率可增大到 0.75^[14,15]. 但对于苯乙烯基吡嗪类化合物, 如苯乙烯基吡嗪, 首先其在低粘度溶剂中的荧光量子产率要较芪低一个数量级, 而在高粘度的介质中, 其荧光量子产率依然很小, 说明苯乙烯基吡嗪类化合物, 除异构化外还存在另一个非辐射通道, 也可导致荧光减弱. 根据振动微扰的观点^[16,17], 可以认为, 对于苯乙烯

基吡嗪类化合物由于 N 原子的引入, 导致 $n-\pi^*$ 态和 $\pi-\pi^*$ 态能级靠近, 引起它们间的振动相互作用, 造成十分有效的非辐射衰变. 同时从表 4 可以发现, 对于推拉电子能力较弱化合物 (I), 其荧光量子产率在高粘度的液体石蜡中与在低粘度的环己烷中的比值 (Φ_{Pa}/Φ_{Cy}) 要较强推拉电子能力的化合物 (IV) 高得多, 即增加介质粘度对化合物 (I) 的荧光量子产率的影响要较对化合物 (IV) 的影响大得多. 这一现象可以简单地用势能曲线解释. 图 3 为化合物 (I) 受光照激发前后的势能变化曲线示意图.

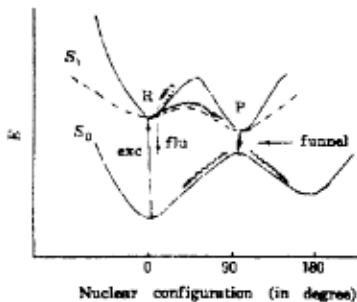


图 3 苯乙烯基吡嗪基态与激发态势能曲线

Fig.3 Schematic potential energy diagram for ground and excited state of styryl pyrazine

这种条件下不易发生双键扭转, 增加介质粘度对于分子内电荷转移速率的影响很小, 因此增大粘度对于化合物 (IV) 荧光量子产率变化影响不大, 较小的增加主要是由于内转换等非辐射衰减减少所致. 这一结果也提示我们, 可以利用此来研究化合物分子内的电荷转移程度.

从表 3 的结果还可见到: 对带有推电子基团的化合物 (II)~(IV), 其荧光量子产率均随着溶剂极性的增大而增大, 即呈现出“负溶致动力学”效应; 而化合物 (I)、(V) 和 (VI) 的荧光量子产率却受溶剂极性影响不大. 有关“负溶致动力学”效应, 一般有两种解释. 一是前述 $n-\pi^*$ 及 $\pi-\pi^*$ 跃迁的邻近作用能使强极性溶剂中减弱, 从而导致荧光量子产率增大. 另一种解释是基于 Rettig 提出的 BCT 模型^[18] (Biradicaloid Charge Transfer), 认为对于带有电子推-拉结构的芪类化合物, 其双键扭曲的 P 态 (荧光猝灭态) 具有 dot-dot 特性, 即两个电子分别占有两个轨道, 具弱极性; 相反, 其荧光发光态具有 pair-hole 特性, 是强极性的. 当增大溶剂极性时, 发光态能级降低的幅度要比猝灭态下降幅度大, 使导向 P 态之机率减小, 于是化合物的荧光量子产率随着溶剂极性增大而增大.

通过以上溶剂极性对化合物光物理行为影响的讨论可知, 对于苯乙烯基吡嗪类化合物, 由于存在邻近效应使荧光减弱, 出现所谓的“负溶致动力学”效应. 而当分子内不同取代基的改变使电荷转移程度加强, 则其辐射衰减与非辐射衰减的速率常数越加依赖于其周围溶剂的极性, 即存在着的环境影响效应. 苯环上取代基拉电子能力增大, 则其非辐射衰减速率常数增大. 对于分子内电荷转移较小的化合物, 异构化是其主要的非辐射衰减通道, 增加介质粘度可以显著的增加其荧光量子产率, 即减小了发生异构化的可能; 而对于苯环上联有推电子基团的化合物, 增加介质粘度对其发光的影响较小.

由于化合物 (I) 的推拉电子能力较弱, 分子内电子云主要分布在双键附近, 光照激发使化合物的电子由基态 S_0 面跃迁到激发态势能面, 在低粘度的介质中, 热运动推动该电子沿虚线所示的途径轻易地越过势垒, 到达 P 点, 通过势能面上的“漏斗”无辐射跃迁回到基态, 或发生异构化, 使得激发态的能量主要通过这种非辐射衰减损耗, 辐射衰减很小; 当增大介质粘度, 激发分子的扭转受阻, 使得被激发的电子不能方便地越过势垒, 而折回到 R 点, 结果导致辐射衰减增加. 相反, 对带有强推电子基团的化合物 (IV), 当其受光激发后, 分子发生分子内的电荷转移引起分子极化, 在

参 考 文 献

- 1 Barigelletti F, Dellonte S, Orland G, et al. *J. Chem. Soc. Fara. Trans. 1*, 1984, 80:1123
- 2 Shim S C, Lee K T, Bong P H. *J. Photochem. Photobiol. A:Chem.*, 1987, 40:381
- 3 Bortolus P, Bartocci G, Mazzucato U. *J. Phys. Chem.*, 1975, 79:21
- 4 Fehn H, Perkampus H H. *Tetrahedron*, 1978, 34:1971
- 5 Bong P H, Shim S C, Chae K H, et al. *J. Photochem.*, 1985, 31:223
- 6 Mazzucato U. *Pure Appl. Chem.*, 1982, 54:1705
- 7 Whitten D G, McCall M T. *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, 93:6330
- 8 Rettig W, Majerz W. *Chem. Phys. Lett.*, 1989, 154:335
- 9 Gilibert E, Lapouyade R, Rulliere C. *Chem. Phys. Lett.*, 1988, 145:262
- 10 Perrin D D. *Purification of Lab. Chemicals*, 2nd Ed. New York: Pergamon, 1980
- 11 Suppan P. *J. Photochem. Photobiol. A:Chem.*, 1990, 50:293
- 12 Zhu Z, Cheng K. *Theory of Organic Chemistry*, Beijing: College Education Inc., 1988. 156
- 13 Turro N J. *Modern Molecular Photochemistry*, New York: Benjamin / Cummings Publishing Co. Inc., 1978
- 14 Sharafy S, Muszkat K A. *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, 93:4119
- 15 Gegiou D, Musazkat K A, Fischer E. *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, 90:12
- 16 Maeng S K, Ki T L, Bong M J, et al. *Photochem. Photobiol.*, 1991, 54:517
- 17 Shim S C, Kim M S. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 1989:1897
- 18 Rettig W, Baumann W. *Luminescent and Nonluminescent Twisted Molecular Charge Transfer (TICT) States: Dipole Moments and Application*, in *Progress in Photochem. Photophys.*, Vol. VI, Rabak J F ed., New York: CRC Press Inc., 1992, 19

Study on Photophysical Behaviors of Styryl Pyrazine Derivatives

Li Zemin Wu Shikang

(*Institute of Photographic Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100101, P.R.China*)

Abstract A series of styryl pyrazine derivatives with different electron donating or withdrawing substituents were synthesized. The absorption and emission spectra of these compounds in different polar or viscous medium were obtained. Results indicate that co-operation of photo-isomerization and 'negative solvatokinetic' effect leads to lower fluorescence quantum yields of these compounds. Properties of substituents have great influence on the photophysical and photochemical behavior of the synthesized pyrazine derivatives.

Keywords: Pyrazine, Photophysics, Proximity effect, Isomerization