

## 苯乙烯基吡嗪类化合物的构象研究\*

李泽敏 吴世康

(中国科学院感光化学研究所, 北京 100101)

**摘要** 有选择地合成了四种结构不同的苯乙烯吡嗪衍生物, 测定了它们在不同极性溶剂中的吸收光谱和荧光光谱, 根据其在基态条件下可能的分子构象和所得到的光谱数据, 进一步对该类分子的最佳发光构象做出较为肯定的结论.

**关键词:** 苯乙烯吡嗪, 分子结构, 构象平衡

有关 1,2-二芳基乙烯类化合物发光光谱的研究近年来引起广泛的关注<sup>[1-3]</sup>. 这一方面是由于取代的、特别是有电子推-拉基取代的这类化合物具有分子内强烈的电荷转移特征, 在许多方面有潜在的应用可能<sup>[4,5]</sup>. 而另一方面是当其处于溶液中时, 它们的分子构象和光化学光物理行为还有许多尚不清楚的问题, 需要加以阐明. 含氮芳基苯乙烯化合物是二芳基苯乙烯类化合物中的一类. 由于氮原子的存在, 因而无论在其应用或光化学光物理机制研究上都存在新的内容和特点, 诸如在溶液中存在构象平衡, 在激发态时可发生“临近效应”等<sup>[9-11]</sup>.

在对分子构象的研究中人们常用的手段不外乎是采用光谱、量子计算和模拟化合物的合成等. 其中特别是合理的模型化合物的合成和应用, 在研究分子结构和性能关系上, 由于其直观和可信, 因而具有特别重要的意义<sup>[12,13]</sup>. 本工作就是通过合成模型化合物与光谱行为相比较的方法对反式 1-苯基-2-(2-吡嗪基) 乙烯的构象问题作进一步的研究.

### 1 实验部分

本工作研究的化合物有四种(见下页结构式), 前三种的合成与表征可参看文献<sup>[14]</sup>. 化合物 4 的合成则按文献<sup>[15]</sup>所列方法, 所得产物 4 表征结果:

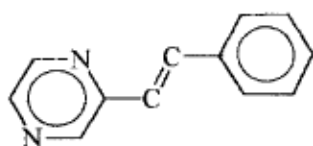
$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta$  9.19(1H), 8.63(1H), 8.47(1H), 7.70(1H), 7.65-7.20(4H);

$\text{IR}(\text{cm}^{-1})$ : 1615, 1590, 1410, 970;

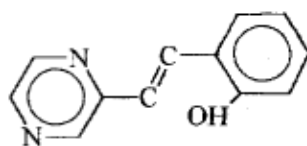
$m/z$ : 197

m.p. 112-113 °C

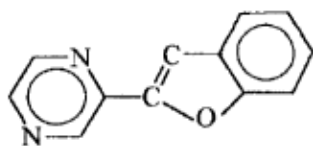
本工作所用的不同溶剂均按 Perrin<sup>[16]</sup>等提出的方法进行处理, 吸收光谱和荧光发射光谱分别用 Hitachi 330 型紫外-可见分光光度计及 Hitachi MPF-4 型荧光光谱仪记录. 荧光量子产率的测定是以荧光素 ( $\Phi_f=0.92$ )<sup>[17]</sup> 的  $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  氢氧化钠溶液为荧光标准, 经比较而测得.



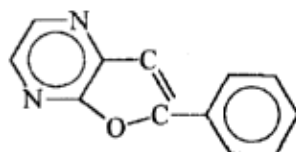
苯乙烯吡嗪 (1)  
Styryl Pyrazine



2-羟基苯乙烯吡嗪 (2)  
2-Hydroxy Styryl Pyrazine



苯并呋喃吡嗪 (3)  
2-Pyrazinyl Benzofuran



吡嗪并呋喃基苯 (4)  
2-Phenyl Pyrazinofuran

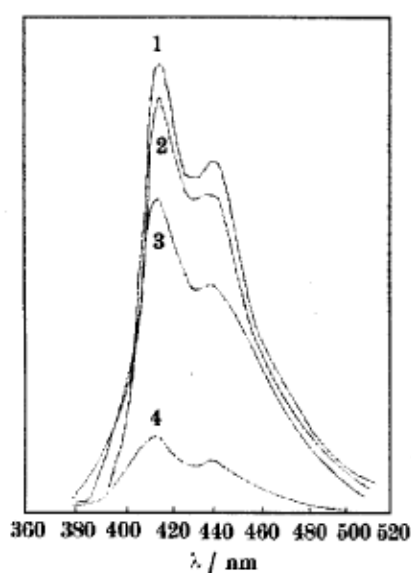


图 1 化合物 3 在环己烷中的荧光光谱  
Fig.1 Fluorescence spectra of compound 3 in cyclohexane

1)  $\lambda_{ex}=400nm$ , 2)  $\lambda_{ex}=380nm$ ,  
3)  $\lambda_{ex}=340nm$ , 4)  $\lambda_{ex}=320nm$

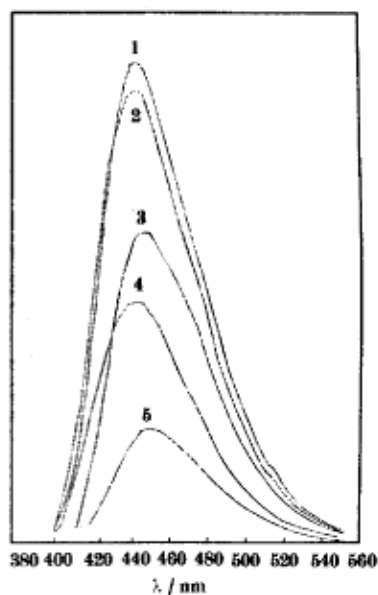


图 2 化合物 3 在乙醇中的荧光光谱  
Fig.2 Fluorescence spectra of compound 3 in ethanol

1)  $\lambda_{ex}=400nm$ , 2)  $\lambda_{ex}=380nm$ ,  
3)  $\lambda_{ex}=410nm$ , 4)  $\lambda_{ex}=360nm$ ,  
5)  $\lambda_{ex}=420nm$

## 2 结果与讨论

在过去的工作中, 我们曾对苯乙烯基吡嗪化合物及相应的旋转阻抑化合物 2-(2-吡嗪) 苯呋喃类的光谱及光物理行为进行过研究<sup>[18]</sup>, 发现当分子内与双键相联苯基通过氧桥使苯基旋转受阻时, 化合物的吸收光谱可发生十分显著的红移. 如表 1 中所示吸收光谱中的峰值波长从 316nm 移至 377nm, 变化约 60nm, 充分表明由于桥键化的结果使分子的平面性有了很大程度的提高. 沈相哲通过分子力学方法计算过类似化合物苯乙烯-2-噻咪啉基态的最可几分子构象<sup>[6]</sup>. 认为存在

的 A、B 二异构组分各有二个对映的最低能量构象，而占 80% 相对含量构象数的是属于 B 组的二个对映构象。它们的几何构型分别是与双键相联的噻咪啉基，其夹面角为  $180^\circ$ ，即二者为共平面。而与双键相联苯基间的夹面角分别为  $29.4^\circ$  及  $-29.4^\circ$ 。由于本工作所研究的化合物苯乙烯基吡嗪（或称 1-(2-吡嗪)-2-苯基乙烯）与沈相哲所研究化合物十分相似，如下图：

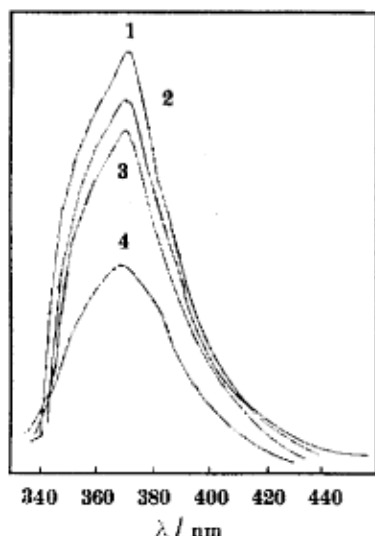
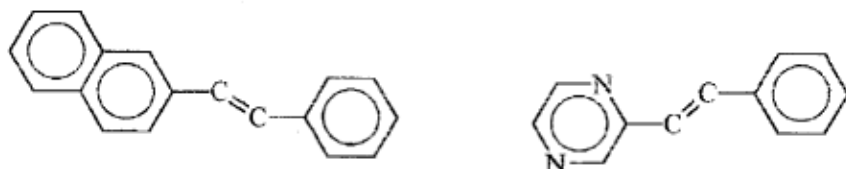


图 3 化合物 4 在环己烷中的荧光光谱

Fig.3 Fluorescence spectra of compound 4 in cyclohexane

- 1)  $\lambda_{ex}=330\text{nm}$ , 2)  $\lambda_{ex}=320\text{nm}$ ,  
3)  $\lambda_{ex}=340\text{nm}$ , 4)  $\lambda_{ex}=310\text{nm}$

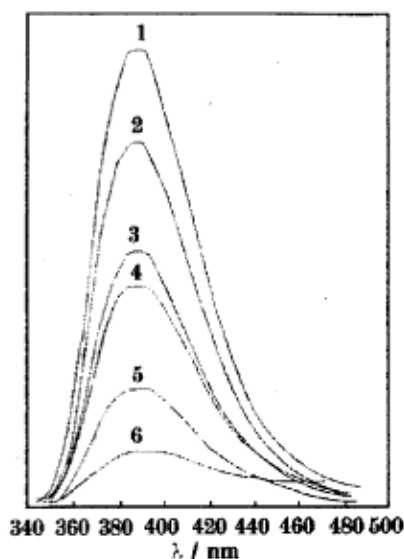


图 4 化合物 4 在乙醇中的荧光光谱

Fig.4 Fluorescence spectra of compound 4 in ethanol

- 1)  $\lambda_{ex}=330\text{nm}$ , 2)  $\lambda_{ex}=340\text{nm}$ ,  
3)  $\lambda_{ex}=320\text{nm}$ , 4)  $\lambda_{ex}=350\text{nm}$ ,  
5)  $\lambda_{ex}=310\text{nm}$ ,  $\lambda_{ex}=360\text{nm}$

因而有理由可以假设分子内吡嗪基与双键处于同一平面而苯基则与双键间有一夹面角。这一点已从上述我们过去的工作，即如将苯环通过氧桥与双键相联以改进苯环与双键间的共平面性，从而导致整个分子的共平面化程度的改善，得到初步证实。但是要更进一步从模型化合物的角度来证实上述观点，应当合成出能阻抑吡嗪基旋转的桥键化合物，同时观察其光谱行为，如阻抑化合物与未阻抑化合物的光谱间无大差异，则就进一步说明吡嗪基确与双键处于同一平面，并表明沈相哲对于苯乙烯基噻咪啉的计算结果也适用于苯乙烯基吡嗪。

表 1 中列出了本工作所研究的四种化合物在不同极性溶剂中的吸收光谱的峰值波长。

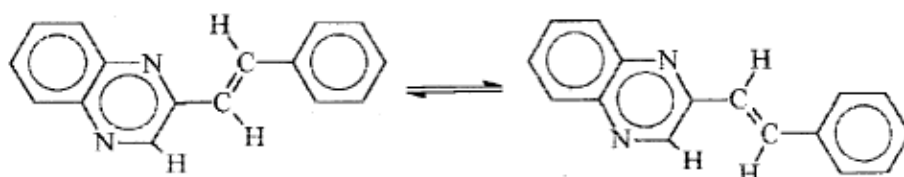
从表中可以清楚地看出：所研究的化合物在不同极性溶剂中有着基本相同的峰值吸收，但从四种不同化合物的吸收波长可以看出二种带有桥键结构的化合物 3,4，其吸收峰值波长相距甚大，化合物 4 即氧桥处于吡嗪环一侧的受阻化合物，其吸收峰值和化合物 1- 苯乙烯基吡嗪相比十分

接近, 二者仅差 10nm. 而化合物 3 与 1 的峰值波长差达 60nm, 充分表明化合物 1 及 2 虽无桥键存在, 但由于分子中的吡嗪基确与双键处于相同平面, 因此化合物 4 尽管进行了桥键化处理,

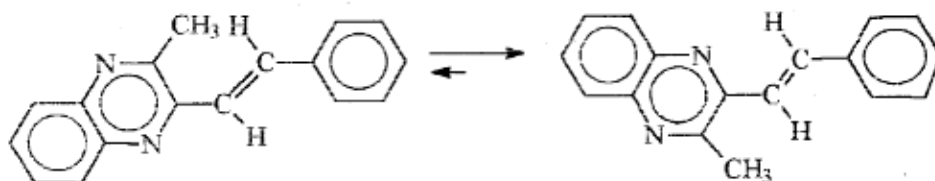
表 1 四种化合物在不同极性溶剂中的峰值吸收波长 (nm)

	Cyclo-hexane	Ether	Tetra-Hydrofuran	Ethyl-actate	Aceto-nitrile
1	316	316	316	316	316
2	325	325	325	325	330
3	377	378	382	380	378
4	326	326	327	327	327

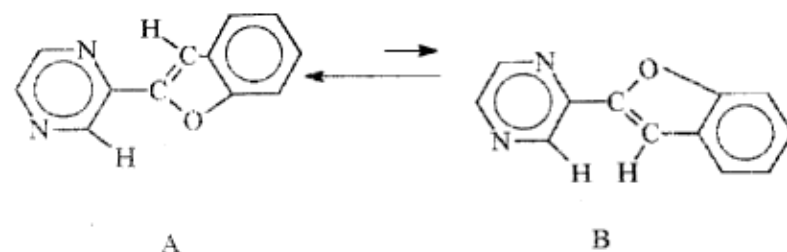
但是效果并不显著, 不象化合物 3, 由于分子的苯基与双键间原来存在约  $30^\circ$  的夹面角, 桥键化的结果使分子平面化, 因而导致吸收峰值波长有大幅度的移动. 从上面讨论可以看出本工作所研究的苯乙烯基吡嗪确有着和苯乙烯基噻唞唞相类似的基态构型. 根据沈过去对苯乙烯基噻唞唞研究中提出的在基态条件下该类含氮化合物存在着构象平衡的问题, 即可能存在着如下列的对映构象.



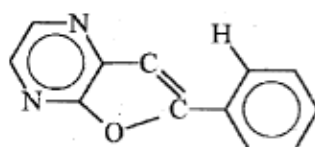
如在噻唞唞含氮环的 3-位引入甲基, 则会因空间障碍而导致平衡倾向于一方, 使平衡破坏, 如下图:



沈曾在实验中发现对无甲基存在的第一种噻唞唞衍生物因构象平衡, 二种构象同时存在, 因而可观察到发光光谱对于激发波长的依赖性. 相反, 对第二种带甲基的衍生物由于平衡倾向一侧, 因此就不能观察到上述依赖关系. 依据这一结果, 则本工作研究的化合物 3 可能存在如下列的构象平衡:



即对于化合物 3 而言, 其平衡应倾向于 A 式, 而化合物 4 则因氧桥处于吡嗪一侧, 因而仅存在一种可能的构型, 不能存在与其相对映的另一构象:



根据上述分析, 化合物 3、4 均不能观察到如喹啉衍生物所存在的发光光谱的激发波长依赖性. 事实上也确是如此, 无论是化合物 3 或 4 在非极性溶剂中均不能观察到其发光光谱的激发波长依赖关系 (图 1,2); 仅当化合物 3 在质子溶剂中测定时, 可以观察到并非十分明显的激发波长与发光光谱间依赖关系 (见图 3). 这可能是质子溶剂和化合物 3 间存在较强的氢键相互作用而产生的另一种分子构型的结果.

在表 2 中列出了所研究的四种化合物在不同溶剂中室温下测得的荧光量子产率.

表 2 研究化合物在不同极性溶剂中的荧光量子产率  $\phi_f$  值

Table 2  $\phi_f$  of studied compounds in different polar solvents

	Cyclo-Hexane	Ether	Tetrahydrofuran	Ethylacetate	acetonitrile	Ethanol
1	0.0047	0.0051	0.0056	0.0057	0.019	-
2	0.0037	0.0087	0.0092	0.011	0.017	-
3	0.45	0.49	0.49	0.47	0.41	0.65
4	0.066	0.073	0.123	0.144	0.234	~ 0.4

从表中的结果可以看出二种双键受阻的化合物 3、4 有着比双键不受阻的化合物 1、2 有大得多的荧光量子产率, 表明双键受阻确是提高分子内电荷转移化合物荧光量子产率的一种重要途径. 此外, 如将在乙醇中的  $\phi_f$  值因存在与化合物间强的氢键相互作用而不加考虑, 从表 2 还可看到 3、4 间存在着不同. 化合物 3 的  $\phi_f$  值随着极性溶剂增大表现出有先增大而后减小的特点, 即在溶剂极性变化过程中存在  $\phi_f$  的极大值, 而化合物 4 其  $\phi_f$  值则随表中所列溶剂极性增大而不断增大. 过去的工作中已知对含有氮原子的化合物, 常会因存在  $n-\pi^*$  与  $\pi-\pi^*$  跃迁能级的靠近而产生的所谓“临近效应”使荧光量子产率出现因溶剂极性增大而增大的负溶致动力学效应, 但随着溶剂极性的进一步增加, 另一种因溶剂极性增大引起分子内电荷转移加强而使荧光减弱的正溶致动力学行为也会出现. 由于上述二种现象的同时存在, 就会出现如化合物 3 的情况, 即随溶剂极性的不断提高, 会出现一个  $\phi_f$  的极大值, 但是化合物 4 仅可观察到负溶致动力学现象, 其  $\phi_f$  值随着表中所列溶剂极性增大不断提高, 即在所列溶剂极性范围内尚未能观察到因电荷转移增大而引起的  $\phi_f$  值的降低效应. 这一结果表明化合物 4 与 3 相比较, 由于 4 仅有较差的共平面性, 分子内电荷转移程度较低, 而化合物 3 则因整个分子的平面性较好, 因此化合物 4 的荧光量子产率随溶剂极性改变而变化的过程中, 不易观察到电荷转移效应的作用. 相反, 化合物 3 则易于观察到. 从表中还可看到化合物 1、2 有着和化合物 4 相同的  $\phi_f$  随溶剂极性变化的趋势, 即在所用的溶剂极性范围内不能观察到电荷转移因溶剂极性增大而引起的作用, 所观察到的仅为负溶致动力学效应, 即  $\phi_f$  随着溶剂极性增大而不断增大. 这是由于化合物 1、2 和 4 一样, 分

子中的苯基和化合物内其他部分间存在一定的夹角，整个分子的共平面性较差，使分子内电荷转移的效应不易发挥有关。

### 3 结论

通过对四种化合物在不同极性溶剂中的最大吸收波长的测试，可以确定：化合物 1,2 和 4 为非共平面结构，虽然化合物 4 引进了氧桥键；而化合物 3 氧桥键的引入使分子结构平面化，阻抑双键和提高整个分子的共轭性可以提高化合物的荧光量子产率。

#### 参 考 文 献

- 1 Birch D J S, Birks J B. *Chem. Phys. Lett.*, **1976**, **38**:432
- 2 Mazzucato U. *Pure Appl. Chem.*, **1982**, **54**(9): 1705
- 3 Meie H. *Angew. Chem. Intern. Edit. Eng.*, **1992**, **31**:1399
- 4 Gilabert E, Lapouyade R, Rulliere C. *Chem. Phys. Lett.*, **1987**, **145**:262
- 5 Rittig W, Majenz W. *Chem. Phys. Lett.*, **1989**, **154**:335
- 6 Shim S C, Lee K T, Kim M S. *J. Org. Chem.*, **1990**, **55**:4316
- 7 Shim S C, Lee K T. *J. Photochem. Photobio.*, **1987**, **40**:381
- 8 Shim S C, Kim M S. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, **1989**: 1897
- 9 Li Z, Wu S. *Photographic Sci. Photochem.(Chinese)*, **1995**, **13**:7
- 10 Bortolus P, Bartocci G, Mazzucato U. *J. Phys. Chem.*, **1975**, **79**:21
- 11 Fehn H, Perkampus H H. *Tetrahedron*, **1978**, **34**:1971
- 12 Lapouyade R, Czeschka K, Majenz W, Gilabert E, Rulliere C. *J. Phys. Chem.*, **1992**, **96**:42
- 13 Letard J F, Lapouyade R, Rettig W. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, **115**:2441
- 14 Li Z, Wu S. *Acta Physico-Chemica Sinica (Chinese)*, **1995**, **11**:558
- 15 Timmermans P B M W, Kruse C G, van der Gen A. *J. Royal Netherlands Chem. Soc.*, **1978**, **97**:83
- 16 Perrin D D, Armarego W L, Perrin D R. *Purification of Laboratory Chemical 2nd.*, Pergamon, London, 1980
- 17 Weber G, Teale F W J. *Trans. Faraday Soc.*, **1957**, **53**:646
- 18 Li Z, Wu S. *Acta Chemica*, accepted

### A Study on the Molecular Conformation of Styryl Pyrazine Compounds

Li Zemin Wu Shikang

(*Institute of Photographic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, P.R.China*)

**Abstract** Four styryl pyrazine derivatives with different structure have been synthesized. The absorption and fluorescence spectra of these compounds in solvents with different polarity were measured. According to the spectral data and the possible conformation of these compound in ground state, a conclusion on the favorable conformation for the fluorescence emission of these compounds was confirmed.

**Keywords:** Styryl pyrazine, Molecular structure, Conformational equilibrium