

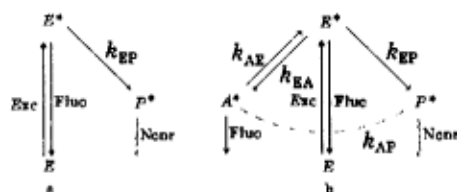
结构受阻对取代苯乙烯基吡嗪光物理行为的影响*

李泽敏 吴世康

(中国科学院感光化学研究所, 北京, 100101)

关键词: 苯乙烯基吡嗪, 结构受阻, 分子内旋转, 分子内电荷转移

有关芪类化合物衍生物的荧光发光及其顺反异构化是长期来一直受到广泛注意的问题^[1,2], 近年来特别在发现了芪的两侧苯环联有推、拉电子能力基团、构成了分子内共轭的电荷转移化合物后, 其荧光发射有了较大幅度的增长^[3,4], 使人们对这一问题的研究更加关切. 由于荧光的增长会导致异构化反应的减少, 促使人们提出所谓的激发态多衰变通道的观点^[5,6]. 以激发的芪分子为例, 已认识到其中的双键扭转应为异构化(无辐射衰变的一种)的主要通道, 而芪分子的平面态或双键二侧单键的扭转态则是荧光发射(辐射衰变)的主要途径. 所有这些看法都已分别通过理论计算以及实验工作(特别是通过合成扭转受阻的化合物分子)进行验证, 并在此基础之上提出了所谓三态(或四态)动力学图式来解释这类化合物的光物理行为(见图式 1).



图式 1 用于解释带有给体与受体的芪类化合物光物理行为的传统二态 (a) 和动力学三态图式 (b)

Scheme 1 Conventional two-state (a) and proposed three-state kinetic scheme (b) used for the interpretation of the photophysical behavior of donor-acceptor stilbenes

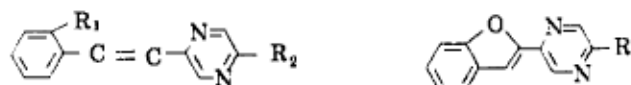
二苯乙烯基苯类化合物也可看作是芪类化合物家族中的成员之一. 早在七十年代初它们已被发现是一类高效的激光染料^[7], 同时具有很高的光化学稳定性, 是一类能与香豆素染料相比的染料化合物, 和芪不同的是这类化合物有着较高的荧光量子产率 Φ_f , 即使在它两端并不联有推-拉电子的基团时, 它们的 Φ_f 值已相当可观, 但对于这一现象至今还没有适当的说明, 本实验室曾经对另一种和二苯乙烯基苯结构相类似的化合物二苯乙烯基吡嗪及其衍生物的光物理行为进行过研究^[8]. 在引入了具有不同推-拉电子能力的基团后可明显地观察到它们和芪类化合物一样, 即改变其分子内电荷转移的程序, 会影响化合物的发光能力. 在本工作中我们拟进一步对分子内结构受阻的该类化合物的光物理行为进行研究, 希望通过工作能对上述的芪类化合物激发

1994-07-07 收到初稿, 1994-09-02 收到修改稿. 联系人: 吴世康. * 国家自然科学基金资助项目

态多通道衰变的三态动力学模式是否可应用于二苯乙烯基吡嗪体系提供证据, 同时也为今后更好的合理应用该类化合物提供有参考价值的资料.

1 实验部分

本工作所研究的取代苯乙基吡嗪化合物结构如下:



	R ₁	R ₂		R ₃
(I)	-H	-H	(III)	-H
(II)	-OH	-H	(VI)	-benzofuran
(IV)	-H	-styryl		
(V)	-OH	-2-hydroxy styryl		

所有化合物均由本实验室合成, 合成方法将另行报导. 合成产物经 IR 谱、质谱及 ¹H-NMR 表征表明结构正确无误, 实验中所用各种溶剂除乙腈为市售光谱纯试剂未作纯化处理外, 其余均按 Perrin^[9] 等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 0.1mol·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

图 1 中列出了化合物 VI 在环己烷溶剂中的吸收光谱与荧光光谱 (其它化合物的光谱均与之相似, 故未列出), 它们的峰值波长可见表 1、2. 可以看出, 在不同极性溶剂中所研究化合物的最大吸收波长基本不变, 说明化合物在基态条件下受外界环境极性的影响不大. 但表中可以看到, 随着溶剂极性的增大, 化合物的荧光峰值波长有明显的红移. 值得注意的是: 二种分子内带有桥键结构的化合物 III、VI, 它们的荧光峰值波长从非极性溶剂环己烷或弱极性溶剂乙醚到极性溶剂乙腈红移的增大分别为 8nm 及 15nm; 而相应未带桥键的化合物 II、V 则分别为 35nm 及 18nm. 这里可以看出, 分子立体结构受阻, 特别是化合物从 II 到 III 对该分子的受激极化有很大影响. 在取代基基本不变的情况下, 立体结构受阻对分子内光诱导极化带来如此大的影响说明化合物 II 在受光激发后, 原有的分子构象发生了较大变化 (在极性溶剂中格外突出), 而旋转受阻的

表 1 化合物在不同极性溶剂中的最大吸收波长
Table 1 The absorption maximum wavelength of these compounds in different solvents

Solvents	ET(30)	λ_{abs}/nm					
		I	II	III	IV	V	VI
Cyclohexane	31.2	320	325	377	382	—	394
Ether	34.6	320	325	378	379	390	390
THF	37.4	320	325	382	382	399	394
Ethylacetate	38.1	320	325	380	385	394	391
Acetonitrile	46.0	320	330	378	380	393	390

表 2 化合物在不同极性溶剂中的最大(荧光)发射波长
Table 2 The fluorescence maximum wavelength of these compounds in different solvents

Solvents	$(\epsilon - 1)/(\epsilon + 2)$	$\lambda_{\text{fluo}}/\text{nm}$					
		I	II	III	IV	V	VI
Cyclohexane	0.25	376	390	421	419	—	412
Ether	0.53	379	401	423	421	441	417
Ethylacetate	0.63	382	409	426	423	446	425
THF	0.69	386	412	428	426	450	426
Acetonitrile	0.92	390	425	429	430	459	432

化合物分子(III)则由于激发前后分子构象均处于较好的平面位置,因此它从非极性溶剂转到极性溶剂时波长仅红移了8nm.对化合物V和VI,情况有所不同,从吸收光谱看:比较化合物II和III在同一溶剂(如乙醚)中的峰值波长分别为325nm及378nm,表明分子的旋转受阻引起分子(III)结构平面化,使吸收峰值红移约53nm;但比较化合物V和VI,可以看到它们的吸收峰波长几乎未变,即对化合物(VI),虽然引入了桥键结构但并未引起化合物分子结构平面化,对此可以从化合物VI虽引入桥键但子中仍存在着两个可旋转的单键使整个分子不易平面化来加以解释.而正因如此,所以化合物分子VI在不同极性溶剂中的受激红移表现出与分子(III)有较大差异就不足为奇了.我们用Bilot-Kawaski公式对上述数据进行处理:

$$\sigma_a - \sigma_f = \frac{2(\mu_a - \mu_g)^2}{cha^3} \cdot BK + C \quad (1)$$

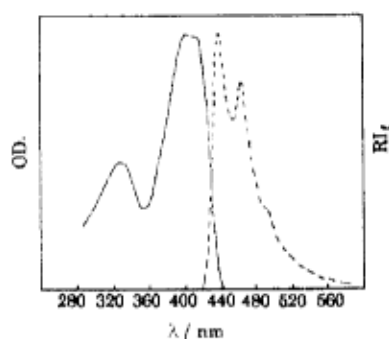


图 1 化合物VI在环己烷中的吸收和荧光光谱
Fig.1 Absorption and fluorescence spectra of compound VI in cyclohexane at room temperature
The vertical axis is in arbitrary units

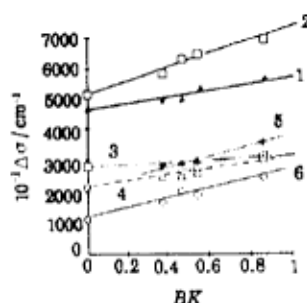


图 2 化合物的 Stokes 位移与溶剂极性参数 BK 的关系
Fig.2 Solvatochromic plot of these compounds: Stokes shift $\sigma_a - \sigma_f$ versus the solvent polarity parameter BK
1) I; 2) II; 3) III; 4) IV; 5) V; 6) VI

式中 σ_a 和 σ_f 分别为溶质在相同溶剂中的吸收峰值和发射峰值的波数, $\sigma_a - \sigma_f$ 为 Stokes 位移. μ_a 、 μ_g 分别为分子激发态和基态偶极矩, a 为溶质分子在溶液中所占体积球的半径,通常取分子长度的 0.7 倍,或近似的由化合物的分子量及比重推算求出^[10]. BK 为溶剂极性的一种参数; c 为光速; h 为普朗克常数. C 为常数,溶剂参数 BK 与溶剂的介电常数(ϵ)及折

射率 (n) 有关:

$$BK = \left(\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right) / \left[\left(1 - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right)^2 \cdot \left(1 - \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \right) \right] \quad (2)$$

以 $(\sigma_a - \sigma_f)$ 对 BK 值作图, 得到如图 2 的结果, 而从图中直线斜率求出各化合物基态与激发态的偶极矩差值 ($\Delta\mu_{eg}$) 如表 3 所示. 虽然式 (1) 中所用 α 值的近似性会影响数据精度, 但仍能从中得到一些有参考价值的信息. 如: 化合物 III、VI 的激发态与基态偶极矩差均小于相应的未束缚化合物 II 和 V 的 $\Delta\mu_{eg}$ 值.

表 3 化合物基态与激发态的偶极矩之差

Table 3 The change of dipole moment between excited and ground states ($\Delta\mu_{eg}$) of these compounds

Compounds	I	II	III	IV	V	VI
$\Delta\mu/\text{Debye}$	1.04	1.72	0.84	1.27	2.66	1.84

在表 4 中列出了所研究化合物在不同极性溶剂中测得的荧光量子产率. 可以看出: (1) 所有的双苯乙烯基的化合物 (IV、V、VI) 的 Φ_f 值均大于单苯乙烯基化合物, 这和以往所得结果一致. (2) 凡具有桥键结构, 使分子中双键受阻的化合物如 (III、VI) 均比相应的化合物 (II、V) 有较高的 Φ_f 值, 再次说明双键受阻使激发态分子不能进入 P^* 态是提高荧光量子产率的重要途径. (3) 因桥键结构使双键旋转受阻的化合物其荧光量子产率似不依赖于溶剂极性. 但比较化合物 II、V 两种不带桥键结构化合物的 Φ_f 与溶剂极性的关系, 可以看出: 化合物 II 的 Φ_f 值随溶剂极性增大而不断增大; 相反 V 的 Φ_f 值则不断降低. 因此, 如果说化合物 II 分子激发态 (E^* 态) 的 S_1 能级在非极性溶剂中处于有利于向 P^* 态转变的位置, 而在极性溶剂中由于激发态分子与极性溶剂分子间的相互作用使 E^* 态能级下降, 提高了由 E^* 态向 P^* 态转变的势垒, 使 E^* 态不易转变到 P^* 态, 因而使 Φ_f 值在溶剂极性增大的过程中不断增大. 那么对于带双苯乙烯基的化合物 V, 则可认为在非极性溶剂中该分子的激发 E^* 态已不易向 P^* 态转变, 因此它在非极性溶剂中有较大的 Φ_f 值. 但随溶剂极性增大, 由于进一步缩小了 E^* 与 S_0 间的能隙, 增大了非辐射衰变效率, 故使其 Φ_f 值随溶剂极性增大而降低.

表 4 化合物在不同极性溶剂中的荧光量子产率

Table 4 The fluorescence quantum yields of these compounds in different solvents

Solvents	Φ_f					
	I	II	III	IV	V	VI
Cyclohexane	0.0047	0.0037	0.45	0.43	--	0.98
Ether	0.0051	0.0086	0.49	0.44	0.71	1.01
THF	0.0058	0.0093	0.49	0.49	0.61	0.94
Ethylacetate	0.0057	0.011	0.47	0.47	0.58	0.90
Acetonitrile	0.0052	0.017	0.41	0.46	0.45	0.90

图 3 列出了化合物 III、VI 在极性溶剂乙醇与乙醚 (体积比 1:1) 混合溶剂中 77K 冷却冻结及不断升温熔化过程中不同温度下测得的荧光光谱. 可以看出, 随着温度升高, 谱峰逐渐红移, 这反映了因温度升高, 溶剂分子开始活动, 增大了溶剂分子因溶质分子极化而带来的重组弛豫,

导致能量损耗所致。从不同温度下测得的几种化合物荧光量子产率和温度关系(见图4)可以看出,存在着两种不同情况,一是如化合物Ⅲ,即在温度上升过程中 ϕ_f 值的变化是先增大而后降低,存在一明显 ϕ_f 的极大值。另一种情况如化合物Ⅵ,这类化合物在其温度上升过程中基本观察不到如上述的 ϕ_f 极大,而仅能看到 ϕ_f 值随温度升高而不断下降的趋势。对于这一有趣的结果我们认为这是与这类化合物除存在着 E^* 态这一发光通道外还存在着另一 T^* 态即扭曲的发光通道有关。由于化合物Ⅲ在基态时(特别在极性溶剂中),主要是以平面构象存在于溶液中,因此它在冻结时也是以平面构象存在于冻结的玻璃体内。当光照激发时,由于分子处于冻结状态不能向 T^* 态弛豫,因此在冻结时该体系主要是通过 E^* 态发光。当温度逐步升高使冻结体系发生融解,此时分子在受光激发后允许发生扭曲弛豫,于是使 T^* 态得以形成。假设 T^* 态有较高的发光效率,于是出现了 ϕ_f 增大的现象;与此同时显然也存在着溶剂分子的取向松弛,这对发光是有害的。正因存在着上列二种因素,于是出现了上述的形成极大值的结果。对于化合物Ⅵ,我们已经知道它们在基态条件下的分子构象并不处于平面状态,因此当它们从冻结转向融化时就观察不到如平面构象化合物解冻后因产生的 T^* 态,使 ϕ_f 值上升的结果,而仅能观察到由于溶剂分子解冻后的取向重组松弛使 ϕ_f 值下降的现象。

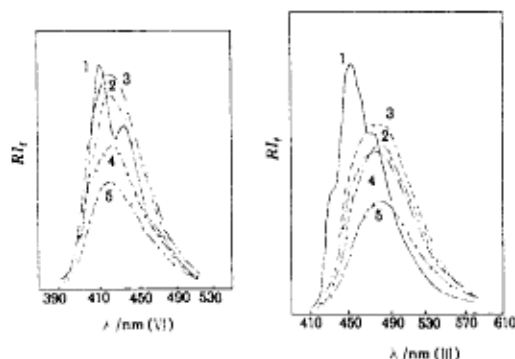


图3 化合物Ⅲ和Ⅵ在乙醇和乙醚混合溶剂中不同温度下的荧光光谱

Fig.3 Fluorescence spectra of compounds Ⅲ and Ⅵ in ethanol+ether at different temperatures
1) 77 K; 2) 143K; 3) 198 K; 4) 268 K;
5) 301K

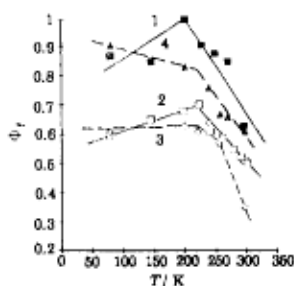


图4 化合物Ⅲ、Ⅳ、Ⅴ和Ⅵ在乙醇和乙醚混合溶剂中的荧光量子产率随温度的变化关系
Fig.4 Plot of the fluorescence quantum yields versus temperature (K) in ethanol+ether for compounds Ⅲ, Ⅳ, Ⅴ and Ⅵ
1) Ⅲ; 2) Ⅳ; 3) Ⅴ; 4) Ⅵ

综上所述可以看到:本工作在合成了几种立体结构旋转受阻与结构旋转自由化合物的基础上,详细研究了它们的稳态光物理行为,指出对双苯乙烯基类化合物双键受阻与单苯乙烯基类双键受阻的情况一样,是提高化合物 ϕ_f 值的重要途径。工作指出双苯乙烯基类化合物在基态时处于扭转状态有利于 T^* 态的形成,同时其能级高度可能处于与 P^* 态相当或更低处,因此不易发生如从 E^* 态 $\rightarrow P^*$ 态的转变,从而导致双苯乙烯基类化合物有较单苯乙烯基类化合物为高的荧光量子产率。

参 考 文 献

- 1 Malkin S, Fischer E. *J. Phys. Chem.*, **1964**, **68**:1153
- 2 Meier H. *Angew. Chem. Intern. Edit. Eng.*, **1992**, **31**:1399
- 3 Gilibert E, Laponyade R, Rulliere C. *Chem. Phys. Lett.*, **1988**, **145**:262
- 4 Rettig W, Majenz W. *Chem. Phys. Lett.*, **1989**, **154**:335
- 5 Letard J F, Laponyade R, Rittig W. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, **115**:244
- 6 Laponyade R, Czeschka K, Majenz W, et al. *J. Phys. Chem.*, **1992**, **96**:43
- 7 Bush T E, Scott G W. *J. Phys. Chem.*, **1981**, **85**:144
- 8 李泽敏, 吴世康. 感光科学与光化学, **1995**, **13**(1):7
- 9 Perrin D D. *Purification of Lab. Chemicals*. 2th Ed. New York: Pergamon Press, 1980
- 10 Letard J F, Laponyade R, Retting W. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1993**, **236**:41

The Effect of Steric Hindrance on the Photophysical Behavior of Substituted Styryl Pyrazine Derivatives

Li Zemin Wu Shikang

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

Abstract Six styryl pyrazine compounds, in which some are sterically hindered rotation and some are freely rotated, have been synthesized in this work. The effects of temperature and solvent polarity on the photophysics and luminescence behavior of these compounds were studied in detail. Results indicated that blocking of the double bond twist by a sufficiently rigid bridge increases fluorescence quantum yields dramatically and the single bond connecting the double bond twisted is favorable to the formation of T^* state (radiation decay). One of the reasons for distyryl pyrazines having higher fluorescence quantum yields may be due to the less probability of transformation from E^* state to P^* state.

Keywords: Styryl pyrazine, Steric hindrance, Intramolecular rotation, Intramolecular charge transfer