

• 研究论文 •

多支结构的吡嗪衍生物的合成及其双光子吸收性质

张 雯^a 崔月芝^{*a} 王世杰^a 李天铎^b 孙仁生^a

(^a 山东轻工业学院化学工程学院 济南 250353)

(^b 山东轻工业学院轻化与环境工程学院 济南 250353)

摘要 合成了一系列含有双支、三支和四支的吡嗪衍生物, 测定了它们的线性吸收和发射性质以及双光子吸收和发射性质. 随着吡嗪环上侧链数目的增加(支链数目从 2 到 4), 吸收光谱(吸收峰位于 290~390 nm)、荧光光谱(发射峰位于 400~510 nm)和双光子荧光光谱(激发波长 720 nm)都发生红移, 荧光量子产率也逐渐增强(从 0.13 增大到 0.25). 另外, 从双支到四支结构, 双光子吸收截面 σ 按照 1:2.8:3.7 的比例增加, 接近于支链数目的平方之比(1:2.25:4), 表明多支结构的双光子吸收存在显著的增强效应, 其中四支结构的 σ 值为 1007 GM. 实验中还发现, 对于具有相同支链数目的化合物, 邻、对位的取代模式比间位取代模式具有更强的单光子和双光子荧光性质.

关键词 多支结构; 双光子吸收; 吡嗪; 合成

Synthesis and Two-photon Absorption Properties of Multi-branched Pyrazine Derivatives

Zhang, Wen^a Cui, Yuezhi^{*a} Wang, Shijie^a Li, Tianduo^b Sun, Rensheng^a

(^a School of Chemical Engineering, Shandong Institute of Light Industry, Jinan 250353)

(^b School of Light Chemistry and Environment Engineering, Shandong Institute of Light Industry, Jinan 250353)

Abstract A series of multi-branched pyrazine derivatives with two, three and four branches have been synthesized. The linear absorption (peak position: 290~390 nm) and emission spectra (peak position: 400~510 nm) along with the two-photon excited fluorescence (TPEF) spectra (excited at 720 nm) showed regular red-shifts as the branch number increased, and the fluorescence quantum yields of the pyrazine derivatives increased (from 0.13 to 0.25). In addition, the two-photon absorption (TPA) cross section σ non-linearly increased with a ratio of 1:2.8:3.7, which is near to the ratio of the square of branching number n^2 (1:2.25:4), indicating a remarkable cooperative enhancement of σ in the multi-branched pyrazine derivatives. The σ value of the four-branched compound is 1007 GM. It was also found that the *ortho*-/*para*-branching pattern took great advantage over the *meta*-branching pattern in the linear fluorescence and TPEF.

Keywords multi-branched structure; two-photon absorption; pyrazine; synthesis

双光子吸收(two-photon absorption, TPA)指分子在基元光物理过程中同时吸收两个光子直接跃迁到激发态的过程. 近年来, 具有强双光子吸收效应的化合物在光功能材料的许多方面都显示出很好的应用前景, 如用作光限幅材料, 光储存材料等^[1-4]. 早期 TPA 分子以直

线性结构为主^[5-7], 其通过增长共轭分子链或改变取代基来增强 TPA 能力. 直到 1999 年, Chung 等^[8]首次合成了以三苯胺为核心的具有强的 TPA 效应的多支化合物. 之后, 多支分子因其具有良好的 TPA 性质受到人们的关注, 出现了以三苯胺、苯、吡啶、均三嗪、三聚茛等为

* E-mail: yuezhicui@163.com

Received February 23, 2009; revised April 1, 2009; accepted April 30, 2009.

国家自然科学基金(No. 20676074)与山东省中青年科学家科研奖励基金(No. 2005BS11011).

核心的多支 TPA 分子^[9-14], 多支分子结构与其光学性质的关系得到广泛的研究. 但是目前为止, 对于多支 TPA 化合物的构效关系的研究远未透彻, 如对于结构相似分子, 支链的相对位置(邻位、对位和间位)对于 TPA 性质影响研究很少. 显然, 合成新的多支化合物并研究这类分子的构效关系, 对于发展新的双光子吸收材料具有现实意义.

本工作中, 我们合成了一系列具有双支(A, B)、三支(C)以及四支(D)的吡嗪衍生物. 其中, 化合物 B, C, D 的每一个支链都有一个邻位或对位支链与之对应. 另外我们还按文献方法合成了均三嗪衍生物 TSTA 和 Me-3^[12] 以进行光学性质的比较(见图 1).

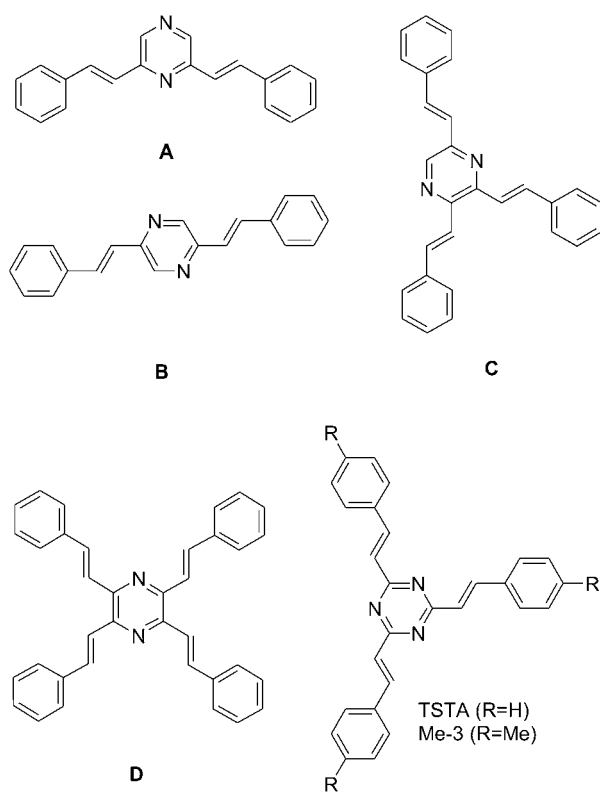


图 1 吡嗪衍生物及均三嗪衍生物的结构式

Figure 1 The molecular structures of pyrazine and *S*-triazine derivatives

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

吸收光谱测试中所用到的溶剂为色谱纯, 其它所用的试剂, 如苯甲醛、氯仿等为分析纯. 核磁共振由 Bruker (400 MHz)测定. 元素分析由 PE2400 测定. 用 ABI 4000 MSD 测定了化合物的质谱. 吡嗪衍生物的紫外光谱由 Hitachi U-3500 UV/Vis-IR 型光谱仪测定. 荧光光谱由 VARIAN Cary Eclipse 荧光光谱仪测得. 双光

子荧光光谱测试的实验装置是用 532 nm 的半导体激光器(Spectra-Physics, Millennia Pro 5)泵浦的钛宝石飞秒激光器(Spectra-Physics, Tsunami 3941-M3-BB)作为激发光源, 激发波长从 700~980 nm 连续可调, 入射光路经凸透镜聚焦到样品池上, 为了尽可能避免样品溶液对荧光的重吸收干扰, 入射光束紧贴着样品池内壁, 荧光信号从侧面收集, 经过双透镜系统, 采用美国 Ocean 公司的 USB2000 荧光光谱仪收集数据. 实验中激光器的脉冲宽度 < 150 fs, 重复频率 80 MHz, 平均输出功率 0.1 W, 在 720 nm 激发波长下进行测试, 样品浓度为 $5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 选用香豆素 307 作为参比物^[15], 浓度为 $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 熔点由 SGW X-4 熔点仪测得.

1.2 合成与表征

1.2.1 双支化合物(A, B)的合成

250 mL 烧瓶中加入 40 mL 的苯甲醛和(2.36 g, 0.016 mol)邻苯二甲酸酐, 将 10 mL 溶有 2,6-二甲基吡嗪或 2,5-二甲基吡嗪(3.24 g, 0.03 mol)的乙醇溶液滴加到烧瓶中, 1 h 滴完. 回流 15 h 后, 冷却至室温, 用 50 mL 氯仿溶解. 溶液用 5%氢氧化钠溶液萃取后, 有机层通过硅胶柱色谱分离(淋洗液为苯/石油醚), 得到双支化合物. 将化合物溶于丙酮/乙醇混合溶剂中, 挥发溶剂得到黄绿色或淡黄色粉末.

2,6-二苯乙烯基吡嗪: 产率 30%, m.p. 130~131 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 8.43 (s, 2H), 7.81 (d, $J=16.0$ Hz, 2H), 7.59 (d, $J=7.2$ Hz, 4H), 7.37 (t, $J_1=7.2$, $J_2=7.6$ Hz, 4H), 7.31 (t, $J_1=J_2=7.2$ Hz, 2H), 7.17 (d, $J=16.0$ Hz, 2H); MS m/z (%): 285.3 (M+1, 100), 279.7 (2.50), 126.3 (1.25). Anal. calcd for C₂₀H₁₆N₂ (284.35): C 84.48, H 5.67, N 9.85; found C 83.90, H 5.76, N 9.55.

2,5-二苯乙烯基吡嗪: 产率 35%, m.p. 232~234 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 8.65 (s, 2H), 7.82 (d, $J=16.0$ Hz, 2H), 7.64 (d, $J=7.2$ Hz, 4H), 7.44 (t, $J_1=7.2$, $J_2=7.6$ Hz, 4H), 7.38 (t, $J_1=J_2=7.2$ Hz, 2H), 7.25 (d, $J=16.0$ Hz, 2H); MS m/z (%): 285.3 (M+1, 100), 59.8 (6.83). Anal. calcd for C₂₀H₁₆N₂ (284.35): C 84.48, H 5.67, N 9.85; found C 83.80, H 5.78, N 9.38.

1.2.2 三支化合物(C)的合成

250 mL 烧瓶中加入 40 mL 的苯甲醛和(2.36 g, 0.016 mol)邻苯二甲酸酐, 将 10 mL 溶有 2,3,5-三甲基吡嗪(3.67 g, 0.03 mol)的乙醇溶液滴加到烧瓶中, 1 h 滴完, 回流 15 h. 反应液的处理步骤与双支衍生物的相类似, 得到黄色粉末.

2,3,5-三苯乙烯基吡嗪: 产率 31%, m.p. 176~177 °C. ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 8.56 (s, 1H), 8.04 (d, $J=15.6$ Hz, 1H), 7.96 (d, $J=16.0$ Hz, 1H), 7.88 (d, $J=16.4$

Hz, 1H), 7.72~7.67 (q, $J=7.6$ Hz, 6H), 7.57~7.52 (q, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.48~7.30 (m, 9H), 7.35 (d, $J=15.2$ Hz, 2H); MS m/z (%): 387.4 (M+1, 100), 285.0 (5.01), 279 (1.15), 101.9 (0.77). Anal. calcd for $C_{28}H_{22}N_2$ (386.49): C 87.01, H 5.74, N 7.25; found C 87.19, H 6.03, N 6.04.

1.2.3 四支化合物(D)的合成

250 mL 烧瓶中加入 40 mL 的苯甲醛和(2.36 g, 0.016 mol)邻苯二甲酸酐, 将 10 mL 溶有 2,3,5,6-四甲基吡嗪(4.08 g, 0.03 mol)的乙醇溶液滴加到烧瓶中, 1 h 滴完, 回流 15 h. 反应液的处理步骤与双支衍生物的相类似, 得到橙黄色针状晶体.

2,3,5,6-四苯乙烯基吡嗪: 产率 45%, m.p. 267~268 °C; 1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ : 8.02 (d, $J=15.6$ Hz, 4H), 7.71 (d, $J=7.2$ Hz, 8H), 7.59 (d, $J=15.6$ Hz, 4H), 7.46 (t, $J_1=7.2$, $J_2=7.6$ Hz, 8H), 7.39 (t, $J_1=7.2$, $J_2=7.6$ Hz, 4H); MS m/z (%): 489.4 (M+1, 100), 387.1 (13.39), 279.7 (14.46), 336.7 (7.32), 141.3 (0.79), 102.2 (3.92), 61.3 (4.29). Anal. calcd for $C_{36}H_{28}N_2$ (488.62): C 88.49, H 5.78, N 5.73; found C 88.38, H 5.62, N 5.82.

2 结果与讨论

2.1 溶剂的影响

表 1 列出了化合物 A~D 在不同极性的溶剂中的吸收光谱(SPA)和单光子荧光(SPEF)性质. 随着溶剂极性的增大, 化合物的 SPA 的峰值波长(λ_{max}^a)发生蓝移, 表明这类分子与溶剂分子间的相互作用较大, 因而降低了 HOMO 能级, 增大了吸收过程 HOMO 和 LUMO 间的能级差, 导致吸收波长蓝移. 而 SPEF 随着溶剂极性的增大, 最大发射波长(λ_{max}^a)向长波移动. 这说明, 这些化合物激发态时极性较大, 随着溶剂极性增大, 溶剂与激发态的溶剂化作用增强, 使荧光发射态能量降低, 导致荧光发射过程 LUMO 和 HOMO 间的能级差降低, 荧光发射波长红移.

各化合物激发前后的偶极矩变化 $\Delta\mu_{eg}$ 可以通过 Lippert 方程进行估测^[16]:

$$\Delta\tilde{\nu} = \frac{2\Delta\mu_{eg}^2}{hca^3} \Delta f + const \quad (1)$$

$$\Delta f = \frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1} - \frac{n^2-1}{2n^2+1} \quad (2)$$

上式中, $\Delta\mu_{eg}$ 是分子激发前后偶极矩的变化, Δf 为溶剂的取向极化率, h 为普朗克常数, c 为光速, a 为荧光体居留腔体(cavity)的半径, ϵ 和 n 分别为溶剂的介电常数和折射率. 测出化合物在一系列溶剂中的斯托克斯位移, 对

表 1 吡嗪衍生物的光物理性质

Table 1 Photo-physical properties of pyrazine derivatives

| Solution | λ_{max}^a nm | ϵ^{ii} | $\lambda_{max}^{a\ iii/}$ nm | $\Delta\tilde{\nu}^{iv/}$ cm^{-1} | $\phi^{v/}$ % | $\lambda_{max}^{a\ vi/}$ nm | σ GM |
|----------|-------------------------|-----------------|---------------------------------|--|------------------|--------------------------------|----------------|
| A/甲苯 | 297 | 5.18 | 408 | 3943 | 14.0 | | |
| A/氯仿 | 295 | 6.28 | 419 | 3801 | 12.7 | 437 | 149 |
| A/乙醇 | 281 | 9.60 | 425 | 7912 | 8.2 | | |
| A/乙腈 | 280 | 10.11 | 427 | 6644 | 6.7 | | |
| B/甲苯 | 386 | 6.12 | 431 | 3082 | 14.5 | | |
| B/氯仿 | 383 | 6.14 | 435 | 2986 | 12.8 | 452 | 270 |
| B/乙醇 | 380 | 6.26 | 444 | 7112 | 12.7 | | |
| B/乙腈 | 378 | 6.30 | 451 | 6445 | 11.1 | | |
| C/甲苯 | 354 | 4.17 | 462 | 3376 | 18.8 | | |
| C/氯仿 | 351 | 4.30 | 476 | 3298 | 18.2 | 494 | 753 |
| C/乙醇 | 346 | 4.96 | 484 | 7563 | 15.5 | | |
| C/乙腈 | 344 | 5.02 | 487 | 6485 | 15.4 | | |
| D/甲苯 | 374 | 3.54 | 500 | 3376 | 25.9 | | |
| D/氯仿 | 372 | 3.67 | 505 | 3090 | 24.8 | 515 | 1007 |
| D/乙醇 | 368 | 3.93 | 506 | 7607 | 24.2 | | |
| D/乙腈 | 366 | 4.11 | 507 | 6723 | 23.1 | | |

ⁱ 吸收光谱峰值波长. ⁱⁱ 摩尔吸光系数($10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$). ⁱⁱⁱ 单光子荧光(SPEF)峰值波长. ^{iv} 斯托克斯位移. ^v 量子产率. ^{vi} 双光子荧光(TPEF)峰值波长.

溶剂的取向极化率作图, 可得到 $\Delta\tilde{\nu} \sim \Delta f$ 直线的斜率 k . 由 Lippert 方程可得到 $\Delta\mu_{eg}$ 与 k 的关系:

$$\Delta\mu_{eg}^2 = \frac{1}{2} khca^3 \quad (3)$$

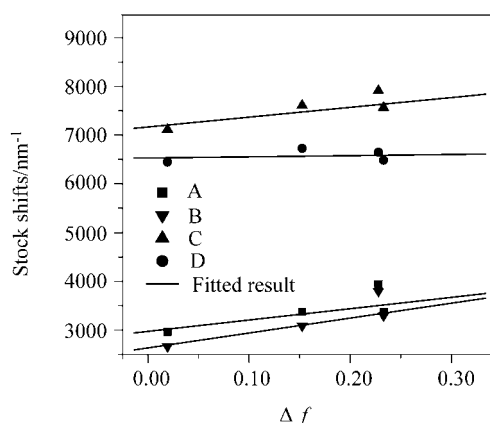


图 2 化合物 A~D 的 $\Delta\tilde{\nu} \sim \Delta f$ 之间的关系

Figure 2 Relationship between $\Delta\tilde{\nu}$ and Δf of A to D

化合物 A~D 在四种溶剂中(甲苯、氯仿、乙醇、乙腈)的 $\Delta\tilde{\nu} \sim \Delta f$ 之间的关系如图 2 所示. 可以看出, 各化合物的斯托克斯位移与溶剂的取向极化率呈较好的线性关系. 所属直线的斜率大小顺序为 $B > A > C > D$, 可以看出化合物偶极矩的变化随着支链的增加而减小.

2.2 结构对线性光学性质的影响

图 3 是化合物 A~D 的吸收光谱. 随着分子支链的增多, 共轭体系增大, HOMO 与 LUMO 间能隙降低, 辐射能量降低, λ_{\max}^a 向长波移动. 尽管吸收强度的变化呈相反的趋势, 但是吸收峰的面积却是随支链的增加而加大. 另外, 每个化合物都有 2 个以上的吸收峰, 表明这些化合物都有多个线性吸收跃迁允许的能级, 而且随着支链数目的增加, 共轭体系增大, 这种能级的数目也有增加的趋势. 值得注意的是, 尽管 A, B 都是双支化合物, 但 B(支链处于对位)的 λ_{\max}^a 比 A 的红移了 88 nm. 可见支链处于对位构成了更大的电子离域体系, 支链之间存在更强的电子耦合作用.

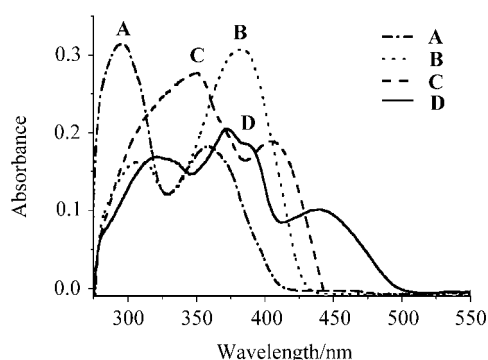


图 3 化合物 A~D 在氯仿($5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)中吸收光谱

Figure 3 Absorption spectra of compounds A to D in chloroform at $5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

化合物的 SPEF(见图 4)随着支链的增加, λ_{\max}^a 向长波移动, 荧光强度和 Φ 均随之增大. 对于双支化合物(A, B)其 λ_{\max}^a 是 $A < B$. 将化合物 C 与同样都具有三支结构的 TSTA 和 Me-3 进行比较, 尽管三嗪环与吡嗪环相比是一个更强的电子受体, 但我们发现其 λ_{\max}^a 顺序为 $C > \text{Me-3} > \text{TSTA}$, 而荧光量子效率的顺序: $C (18.23\%) >$

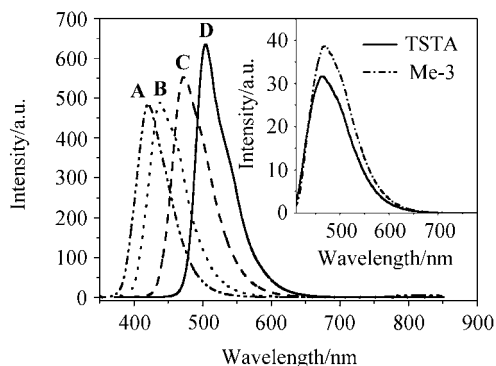


图 4 化合物 A, B, C, D, TSTA 和 Me-3 在氯仿($5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)中线性荧光光谱图

Figure 4 Linear emission spectra of compounds A, B, C, D, TSTA and Me-3 in chloroform at $5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Me-3 (1.81%) > TSTA (1.48%). 上述规律进一步说明了支链处于邻对位的分子比处在间位的分子有更好的 SPEF 性质. 因为各支链之间不是孤立的, 通过各支链间(邻对位)的相互耦合作用增强了 SPEF. 而三嗪环的各支链处在相互的间位上, 即使末端为甲基给电子基的化合物(Me-3), 其 Φ 也只是 C 的 1/10, 可见相对于间位取代, 邻对位取代更有利于荧光性质. 这样的结论也与 Beljonne 对多种八极分子的光学性质的研究结果一致^[17].

2.3 双光子荧光(TPEF)和双光子吸收截面 σ

图 5 是化合物 A~D 的双光子荧光(TPEF)谱图, I_{out} 与 I_{in}^2 呈线性关系证明了双光子吸收过程的存在. TPEF 与 SPEF 有着相似的变化规律, 即化合物间的 SPEF 波长红移顺序与 TPEF 的相同, 都是 $\lambda_{\text{双支}} < \lambda_{\text{三支}} < \lambda_{\text{四支}}$, 且化合物的相对荧光强度顺序相同, 都按照双支 < 三支 < 四支的顺序增大. 这两种谱之间的相似性表明, 尽管线性吸收和双光子吸收所达到的初始的 Frank-Condon 态是不同的, 但经过短暂弛豫后达到的荧光发射态是相同的, 即 SPEF 和 TPEF 是由相同激发态所发出的辐射. 但由于再吸收作用导致 TPEF 谱比 SPEF 谱的红移现象. 与 SPEF 谱类似, 化合物 B 比 A 的 TPEF 强, 可见对位支链取代模式同样比间位取代更有利于 TPEF. 对于具有邻对位支链取代的 B, C, D 来说, 它们的双光子吸收截面 σ 比值(1 : 2.8 : 3.7)接近于支链数的平方之比(1 : 2.25 : 4), 说明支链间的相互作用导致了双光子吸收的协同加强. 而对于三嗪类化合物 TSTA 与 Me-3, 它们的 TPEF 极弱, 根本检测不到 σ . 显然, 邻对位支链间的相互作用较强, 更有利于分子的双光子吸收和发射性质.

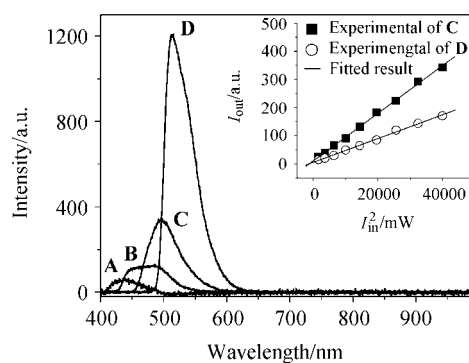


图 5 化合物 A, B, C 和 D 在氯仿中的双光子荧光(TPEF)谱图(激发波长为 720 nm), 小图是化合物 C 和 D 的 I_{out} 与 I_{in}^2 线性关系图

Figure 5 The two-photon excited fluorescence spectra of A, B, C and D in chloroform, with excitation wavelength of 720 nm. The inset shows the linear dependence of I_{out} on I_{in}^2 of C and D

3 结论

本文所报道的以吡嗪为中心的多支结构是一类具有较强单、双光子荧光性质的化合物. 在三支和四支取代的吡嗪衍生物中, 由于支链处于邻位或者对位, 支链之间的电子耦合作用较强, 因而存在着较强的双光子吸收的协同加强效应. 因此, 对于以芳环为中心的多支结构来说, 增加邻对位支链的数目, 将有利于得到强双光子吸收效应的化合物.

References

- 1 Spangler, C. W. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 2013.
- 2 Bhawalkar, D. J.; He, G. S.; Prasad, P. N. *Rep. Prog. Phys.* **1996**, *59*, 1041.
- 3 Perry, J. W.; Mansour, K.; IY, S. L.; Wu, X. L.; Bedworth, P. V.; Chen, C. T.; Ng, D.; Marder, S. R.; Miles, P.; Wada, T.; Tian, M.; Sasabe, H. *Science* **1996**, *273*, 1533.
- 4 James, H. S.; Watt, W. W. *Opt. Lett.* **1991**, *16*, 1780.
- 5 Reinhardt, B. A.; Brott, L. L.; Clarson, S. J.; Dillard, A. G.; Bhatt, J. C.; Kannan, R.; Yuan, L.; He, G. S.; Prasad, P. N. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1863.
- 6 Olivier, M.; Laurent, P.; Laurent, M. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 719.
- 7 Upvan, N.; Chan, F. Z.; Jayant, D. B. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 4521.
- 8 Chung, S. J.; Kim, K. S.; Lin, T. C.; He, G. S.; Jacek, S.; Paras, N. P. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 10741.
- 9 Bong, R. C.; Kyung, H. S.; Sang, H. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10039.
- 10 Ogawa, K.; Ohashi, A.; Kobuke, Y.; Kamada, K.; Ohta, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13356.
- 11 Alessandro, A.; Luca, B.; Renato, B.; Antonio, F.; Camilla, F.; Giorgio, A. P.; Danilo, P.; Raffaella, S. *Chem. Commun.* **2003**, 2144.
- 12 Cui, Y. Z.; Fang, Q.; Xue, G.; Yu, W. T.; Lei, H.; Cheng, X. F.; Zhang, S. J.; Liu, G. Q. *Acta Chim. Sinica* **2004**, *62*, 620 (in Chinese).
(崔月芝, 方奇, 薛刚, 于文涛, 雷虹, 程秀凤, 张少军, 刘国群, 化学学报, **2004**, *62*, 620.)
- 13 Jun, Y.; Yang, S. K.; Jeong, M. Y.; Hyun, C. A.; Jeon, S. J.; Bong, R. C. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 645.
- 14 Yuan, M. S.; Fang, Q.; Liu, Z. Q.; Guo, J. P.; Chen, H. Y.; Yu, W. T.; Xue, G.; Liu, D. S. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 7858.
- 15 Xu, C.; Webb, W. W. *J. Opt. Am. B* **1996**, *13*, 481.
- 16 Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Plenum Press, New York, **1983**, p. 190.
- 17 Beljonne, D.; Wenseleers, W.; Zojer, E.; Shuai, Z.; Vogel, H.; Pond, S. G. K.; Perry, J. W.; Marder, S. R.; Bredas, J. L. *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 631.

(A0902236 Cheng, F.; Lu, Z.)