

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

2-(3-巯基-2-吡啶基)苯并咪唑分子内质子转移及溶剂化效应

彭洪亮 于贤勇 易平贵* 汪朝旭 李筱芳 王涛 周继明

(湖南科技大学化学化工学院, 理论化学与分子模拟省部共建教育部重点实验室,
分子构效关系湖南省普通高等学校重点实验室, 湖南湘潭 411201)

摘要: 在 B3LYP/6-31G(*d,p*)和 TD B3LYP/6-31++G(*d,p*)/CIS/6-31G(*d,p*)水平上, 研究了 2-(3-巯基-2-吡啶基)苯并咪唑(MPyBI)在气相和七种溶剂(环己烷、苯、三氯甲烷、乙醇、乙腈、二甲亚砜和水)中基态和激发态的分子内质子转移(GSIPT 和 ESIPT)过程. 在基态势能面的研究中发现, 该化合物存在分子内双质子转移, 其中分步的双质子转移在动力学上具有优势. 同时对激发态质子转移势能面及激发态转移过程中的光物理现象进行了研究, 结果表明该化合物存在快速的无能垒的激发态分子内质子转移, 随着溶剂极性的增强, 可以降低基态过渡态的能垒, 改变硫醇式与硫酮式互变异构异构体的比例, 从而灵敏地控制荧光的强度.

关键词: 密度泛函理论; 2-(3-巯基-2-吡啶基)苯并咪唑; 分子内质子转移; 极化连续介质模型
中图分类号: O641

Intramolecular Proton Transfer Reaction and Solvent Effects in 2-(3-Mercapto-2-Pyridyl)benzimidazole

PENG Hong-Liang YU Xian-Yong YI Ping-Gui* WANG Zhao-Xu
LI Xiao-Fang WANG Tao ZHOU Ji-Ming

(Hunan Province College Key Laboratory of QSAR/QSPR, Key Laboratory of Theoretical Chemistry and Molecular Simulation of Ministry of Education, School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, Hunan Province, P. R. China)

Abstract: The ground- and excited-state intramolecular proton transfer (GSIPT and ESIPT) reactions of 2-(3-mercapto-2-pyridyl) benzimidazole (MPyBI) were studied at the B3LYP/6-31G(*d,p*) and TD B3LYP/6-31++G(*d,p*)/CIS/6-31G (*d,p*) levels. The effect of solvent (cyclohexane, benzene, chloroform, ethanol, acetonitrile, dimethylsulfoxide and water) was studied. We studied the ground-state potential energy surface and discovered a double proton transfer mechanism while a stepwise mechanism was observed to dominate the reaction kinetics. The excited state proton transfer potential energy surface and the photophysical behavior of MPyBI were also studied. Results show that a barrierless ESIPT for MPyBI probably exists and that as the polarity of the solvent increases, the barrier in the GSIPT decreases. When the tautomer ratio is changed, the fluorescence intensity can be easily controlled.

Key Words: Density functional theory; 2-(3-mercapto-2-pyridyl)benzimidazole; Intramolecular proton transfer; Polarizable continuum model

质子转移是最基本的化学过程之一, 也是理论化学研究的热点^[1-3]. 具有分子内质子转移功能的化

合物可应用于稳定聚合物^[4]、激光染色^[5]、酶催化^[6,7]、生物分子探针^[8]及抗癌^[9]等领域. 不同体系的分子内

Received: July 1, 2009; Revised: September 21, 2009; Published on Web: December 2, 2009.

*Corresponding author. Email: yipinggui@sohu.com; Tel: +86-733-8290187; Fax: +86-732-8290509.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (20772027, 20803020).

国家自然科学基金(20772027, 20803020)和湖南省高校创新平台开放基金(09K08)资助项目

质子转移却不尽相同,例如 7-(2-吡啶基)-吡啶^[10]在激发态质子转移过程中,由于吡啶环和吡啶环相对发生扭转,导致其激发态超快速失活而观察不到 Stokes 迁移的荧光; 2-(2-羟苯基)苯并咪唑和 2-(3-羟基-2-吡啶基)苯并咪唑^[11]质子转移过程却有较大的荧光量子产率,且与温度和溶剂的粘性无关; 1-羟基-2-萘甲醛^[12]在烷烃溶剂中没有 Stokes 迁移的荧光,而在醇系溶剂中却存在 Stokes 迁移的荧光.因此,在很多具体情况下质子转移的详细机理尚有待进一步探索研究^[2,13,14].

咪唑、噻唑、噁唑和三氮唑类化合物既是许多药物的关键中间体,具有抗菌、消炎、抗肿瘤等生物活性^[15-17],又是一类重要的功能化合物,在非线性光学^[18],四级化学激光器^[19]等方面有着重要的应用前景,是研究质子转移重要的分子模型. Vázquez 等^[11]在对 2-(3-羟基-2-吡啶基)苯并咪唑(噁唑和噻唑)等进行实验研究,表明该化合物均能发生激发态分子内质子转移,有较大 Stokes 迁移的荧光,具有优良的荧光性质; 封继康等^[19]对 2-(2-羟基-5-甲基苯基)苯并三氮唑进行研究,指出该类化合物在激光器上具有良好的应用前景,我们工作组^[20]在对 2-(2-巯基)苯并噁唑分子研究中,发现该类化合物质子转移净距离在 0.06–0.08 nm 之间,其分子内氢键键长接近低垒氢键范围^[6,7],溶剂化效应影响明显,是研究溶剂化作用的重要模型.因此,探索此类化合物质子转移有着重要的意义.本文以 2-(3-巯基-2-吡啶基)苯并咪唑为模型分子,对气态和溶剂中其互变异构体能量的变化和互相转换的情况,及其基态和激发态质子转移过程进行系统的理论研究.

1 计算方法

杂化的密度泛函方法 B3LYP^[21]能准确预测分子的结构和相关的热力学参数,与实验值吻合较好^[22,23],是研究质子转移的常用方法之一^[24-27].本文在 6-31G(*d,p*)水平上,对 2-(3-巯基-2-吡啶基)苯并咪唑化合物质子转移过程中各异构体(见图 1)进行了全优化和势能面扫描,应用振动频率分析表明其稳定性并获得相应的零点能(ZPE)和吉布斯自由能,并按文献[20]的方法求得其相关的 Boltzmann 分布.反应速率常数 k^{TST} 根据经典的过渡态理论^[28,29]按公式(1)计算所得:

$$k^{\text{TST}} = \frac{k_{\text{B}}T}{h} \frac{Q^*}{Q^{\ddagger}} e^{-\Delta G_{\ddagger}/RT} \quad (1)$$

其中, k_{B} 和 h 为 Boltzmann 和 Planck 常数, Q^{\ddagger} 和 Q^* 分别为反应物和过渡态的分配系数, R 为摩尔气体常数, T 为热力学温度.考虑隧道效应,反应速率常数 k 修正为

$$k = \kappa k^{\text{TST}} \quad (2)$$

其中 κ 为隧道钻穿常数^[29,30], $\kappa = 1 + \frac{1}{24} \left| \frac{h\nu^*}{k_{\text{B}}T} \right|^2 \times \left(1 + \frac{RT}{\Delta G_{\ddagger}} \right)$, ν^* 为过渡态的虚频,粒子的 de Broglie 波长由公式(3)计算所得:

$$\lambda = \frac{h}{p} \frac{h}{\sqrt{2mk_{\text{B}}T}} \quad (3)$$

其中 p 为粒子动量, m 为粒子质量.

基态质子转移势能面是在 B3LYP/6-31G(*d,p*)水平上,沿着质子 H2(或 H5)转移的路径,逐步延长 S3—H2 键和 N6—H5 键进行平缓的势能曲面扫描(即在质子转移过程中执行了局部优化,进行柔性的势能面扫描)获得.由于 TD^[31] B3LYP//CIS 方法能够很好地预测激发态分子内质子转移^[32-34],故激发态势能面在 CIS/6-31G(*d,p*)^[35]水平上对激发态转移过程中的结构进行了局部优化,然后在 TD B3LYP/6-31++G(*d,p*)水平上对所优化的激发态结构进行单点计算,并将 Franck-Condon 激发能加到激发态分子内质子转移的势能曲线上.

溶剂化效应的研究,基态驻点采用 B3LYP/6-31G(*d,p*)方法结合 Tomasi 等^[36-38]提出的极化连续介质模型(PCM)进行全优化,并在同水平上通过振动分析确定其稳定性,基态质子转移势能面是在 B3LYP/6-31G(*d,p*)水平上结合 PCM 模型,逐步延长 S3—H2 键进行平缓的势能面扫描获得.激发态势能面则采用 CIS/6-31G(*d,p*)结合 PCM 模型,逐步延长 S3—H2 键进行平缓的势能面扫描,然后在 TD B3LYP/6-31++G(*d,p*)水平上对所优化的激发态结构进行单点计算,并将 Franck-Condon 激发能加到激发态分子内质子转移的势能曲线上.全部计算在 Gaussian 03^[39]程序包上完成.

2 结果与讨论

2.1 基态分子内质子转移

对 2-(3-巯基-2-吡啶基)苯并咪唑分子质子转移过程中可能存在的异构体在气态下全优化,得到硫醇式异构体(E)、硫酮式异构体(K)、两性离子形式(Z1)和过渡态(TS1, TS2, TS3),如图 1 所示.所得各

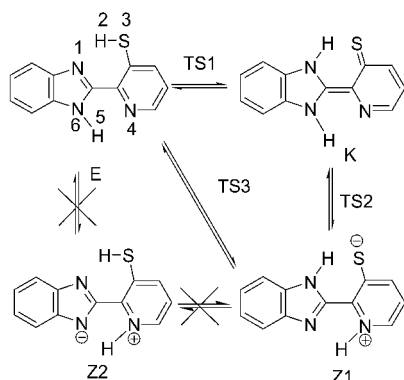


图1 2-(3-巯基-2-吡啶基)苯并咪唑3种互变异构体
Fig.1 Three tautomers of 2-(3-mercapto-2-pyridyl)benzimidazole

异构体及过渡态的能量如表1所示. 在基态气态中, E、K和Z1可以并存, 其波尔兹曼分布比例为 E: K: Z1=18.33:1.00:2.25 $\times 10^{-3}$, E为优势构象.

以2-(3-巯基-2-吡啶基)苯并咪唑双质子转移过程中的 R_{S3-H2} 和 R_{N6-H5} 键长进行平缓的势能面扫描, 得三维势能面, 如图2所示. 2-(3-巯基-2-吡啶基)苯并咪唑质子转移过程可以从H2或者H5的转移开始, 当从质子H2开始转移时, 先可以发生 $E \rightleftharpoons K$ 的质子转移, 经过过渡态TS1, 其能垒仅为 $9.26 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (为了准确计算能量, 过渡态TS1、TS2能量是通过结合势能面, 采用OPT=TS方法全优化获得, 并进行了零点能校正, 势能面图中扫描点太多, 未进行振动分析, 故未进行零点能校正, 下文同), 然后发生 $K \rightleftharpoons Z1$ 的质子转移, 经过过渡态TS2, 其能垒为 $70.92 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 转变为异构体Z1, 这表明2-(3-巯基-

表1 B3LYP/6-31G(d,p)水平下计算的2-(3-巯基-2-吡啶基)苯并咪唑各异构体和过渡态的总能量E, 零点能 E_{ZP} , 偶极矩 μ , 相对能量 ΔE 和相对吉布斯自由能 ΔG

Table 1 Total energies E, zero-point energies E_{ZP} , dipole moment μ and relative energies ΔE and relative Gibbs free energy ΔG for the tautomers and transition state of 2-(3-mercapto-2-pyridyl)benzimidazole at B3LYP/6-31G(d,p) level

State	E(Hartree)	E_{ZP} (Hartree)	ΔE ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	ΔG ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	μ/D
E	-1025.18221	0.18715	0.00	0.00	2.78
K	-1025.18237	0.18971	6.30	7.21	6.18
Z1	-1025.17749	0.19072	21.77	22.32	5.14
TS1	-1025.17676	0.18457	7.53	9.26	4.30
TS2	-1025.15456	0.18594	69.40	70.92	5.32
TS3	-1025.14310	0.18266	90.88	92.32	5.33

E: enol form, K: keto form, Z1: zwitterionic form (1);

TS: transition state

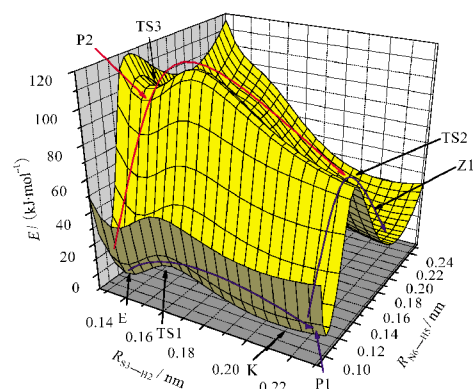


图2 2-(3-巯基-2-吡啶基)苯并咪唑中 R_{S3-H2} 和 R_{N6-H5} 键势能面扫描部分示意图

Fig.2 Partly Schemate of potential energy surface sections obtained by scanning the R_{S3-H2} and R_{N6-H5} of 2-(3-mercaptophenyl-2-pyridyl)benzimidazole

P1: pathway (1), P2: pathway (2)

2-吡啶基)苯并咪唑能发生双质子转移且在该过程中间存在稳定的异构体K, 故该双质子转移过程是分步进行的. 令该路径为路径(1). 同时2-(3-巯基-2-吡啶基)苯并咪唑质子转移过程可以从H5的转移开始, 随着H5的转移, 体系能量逐渐升高并在 R_{N6-H5} 等于 0.138 nm 时达到最高点, 然后H2也开始发生转移(即质子H2、H5此时发生同时转移), 体系能量逐渐降低, 此过程中, 没有稳定的中间体存在. 根据二维势能面的驻点和鞍点, 用Opt=QST3的方法得到过渡态TS3, 其能垒约为 $92.32 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 故在该过程中2-(3-巯基-2-吡啶基)苯并咪唑发生双质子同步转移, 令该路径为路径(2).

比较、分析2-(3-巯基-2-吡啶基)苯并咪唑质子转移的两条路径, 可知路径(1)的最高活化能为 $70.92 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 明显低于路径(2)中的活化能 $92.32 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 因此路径(1)为双质子转移的优势路径, 如果发生双质子转移, 则应是分步的双质子转移过程. 假如体系发生双质子转移, 其中EK异构化的平衡常数为 5.46×10^{-2} , KZ1异构化的平衡常数为 2.25×10^{-3} , 此外, 异构体Z1的能量高于 $E \rightleftharpoons K$ 异构化中过渡态TS1的能量, 这进一步说明了E为优势构象, Z1在体系中只微量存在.

由上述分析可知, 无论是单点优化还是势能面扫描均无法得到另一种两性离子形式(Z2, 见图1所示), 而该结构满足正常的共振结构. 为了进一步证实Z2能否稳定存在, 是否是B3LYP方法低估了氢键, 因此无法预测其正确的结果, 我们在MP2/6-

311+G(*d,p*)水平对 Z2 进行全优化, 结果仍然没有得到稳定的 Z2 结构. 徐昕等^[40]研究的 X3LYP 方法可以精确地描述氢键的作用, 为了探讨其过程, 我们在 X3LYP/6-311+G(*d,p*)水平上分析 N6—H5···N4 的单质子转移的过程, 沿着质子 H5 转移的路径, 逐步延长 N6—H5 键进行平缓的势能曲面扫描, 得到其势能曲线如图 3 所示. 得到与图 2 相似的现象, 即随着 H5 的转移, 体系能量逐渐升高并在 R_{N6-H5} 等于 0.136 nm 时达到最高点, 随后质子 H2、H5 发生同时转移, 体系能量逐渐降低, 此过程中, R_{N6-H5} 等于 0.206 nm 时, 能量出现较大变化, 使能量曲线上没有出现稳定的中间体. 综上所述, 可知 Z2 结构在质子转移的势能面上是一个不稳定的结构, 由 N6—H5···N4 开始的质子转移过程, 是一个能垒较高的、协同的双质子转移过程.

过渡态 TS1 与过渡态 TS2 相对能量相差较大, 故质子 H2 转移过程($E \rightleftharpoons TS1 \rightleftharpoons K$)与质子 H5 转移过程($Z1 \rightleftharpoons TS2 \rightleftharpoons K$)可能将有所不同. 为进一步研究其本质, 在 B3LYP/6-311++G(*d,p*)水平上对 E、TS1、K、TS2 和 Z1 进行全优化, 在同水平下使用规范无关原子轨道(GIAO)方法^[41]计算相关质子的化学位移(以四甲基硅为参考物)并对化合物进行自然键轨道(NBO)分析(Gaussian 03 程序包自带程序), 如表 2 所示(表中 $E(2)$ 为稳定化能). 在 H2 转移过程中, H2 的化学位移 δ 在 E、TS1、K 中分别为 11.51、24.24、17.58, 这表明 H2 在过渡态 TS1 和酮式异构体 K 中, 具有很高的去屏蔽性. NBO 电荷分析及 Wiberg 键级表明, H2 与 N1、S3 在 TS1 和 K 异构体中均以

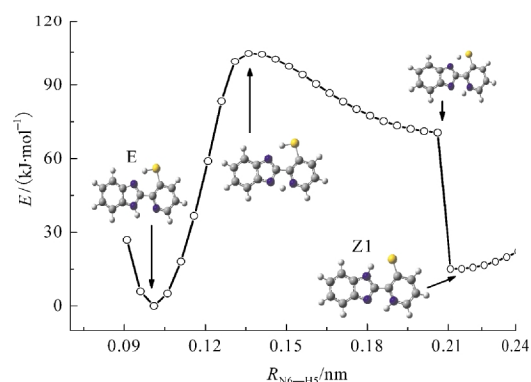


图 3 在 X3LYP/6-311+G(*d,p*)水平上计算的基态分子内质子转移曲线(E→Z1)

Fig.3 The ground-state intramolecular proton transfer curve (E→Z1) obtained from X3LYP/6-311+G(*d,p*) optimized structures

共价键结合, H2 带有较高的正电荷, 表现出高的离域性. 在 TS1 中, N1 上的孤对电子向 H2 上转移可得到 874.70 kJ·mol⁻¹ 的稳定化能, S3 上的孤对电子向 H2 上转移可得到 1570.96 kJ·mol⁻¹ 的稳定化能. 由此可见, 醇式异构体 E 较酮式异构体 K 更为稳定, 而 H2 转移势能曲线表现为存在一个低能垒的双势阱. 综上所述, 该过程表现出和低垒氢键有相似之处^[6,7]. 在 H5 转移过程中, 在异构体 K 和 Z1 中的化学位移分别为 9.45 和 11.96, 且 H5 与 N4、N6 均不同时以共价键结合, 其过渡态能垒相对较高, 正(逆)向能垒为 66.90 kJ·mol⁻¹(52.70 kJ·mol⁻¹), 为一般的质子转移过程. 在过渡态 TS2 中, N4 孤对电子向 N6—H5 反键转移可获得 492.88 kJ·mol⁻¹ 的稳定化能, 故 K 相对 Z1 而言是优势构象.

表 2 B3LYP/6-311++G(*d,p*)水平下计算的互变异构体 E、K 和 Z1, 过渡态 TS1 和 TS2 的部分化学位移(δ)和 NBO 分析参数

Table 2 Selected chemical shifts (δ) and NBO analysis parameters of tautomers E, K and Z1, transition state TS1 and TS2 at the B3LYP/6-311++G(*d,p*) level

δ	NBO analysis									E_r /(kJ·mol ⁻¹)
	second order perturbation theory analysis			natural atomic charge			Wiberg bond index			
E \rightleftharpoons K	donor (i)	acceptor (j)	$E(2)$ /(kJ·mol ⁻¹)	N1	H2	S3	N1—H2	S3—H2		
E	H2									0.00
	11.51	LP(1)N1	BD*(1)S3—H2	65.44	-0.535	0.197	0.032	0.065	0.885	
TS1	H2									10.55
	24.24	LP(1)N1	LP*(1)H2	874.70	-0.555	0.302	-0.130	0.338	0.548	
K	H2									9.91
	17.58	LP(3)S3	LP*(1)H2	1570.96	-0.543	0.442	-0.281	0.622	0.157	
E \rightleftharpoons Z1	H5									9.91
	9.45	LP(1)N4	BD*(1)N6—H5	6.82	-0.472	0.444	-0.518	0.008	0.767	
TS2	H5									76.81
	23.25	LP(1)N4	BD*(1)N6—H5	492.88	-0.580	0.464	-0.485	0.388	0.355	
Z1	H5									24.12
	11.96	LP(1)N6	BD*(1)N4—H5	14.90	-0.542	0.447	-0.435	0.022	0.744	

2.2 激发态分子内质子转移

2-(3-巯基-2-吡啶基)苯并咪唑最低两个单重激发态如图4所示. 研究时发现, E^* 与 K^* 之间的互变异构不存在能垒, 故E光激发后迅速在 E^* 与 K^* 之间发生激发态的质子转移, K^* 与 $Z1^*$ 之间的互变异构存在一个很高的能垒, 能否进一步进行激发态的质子转移值得讨论. 在298.15 K下热平衡时质子的de Broglie波长 λ 约为0.179 nm, 能垒的宽度约为0.1 nm, 根据量子力学原理, 波长 λ 与能垒的宽度可以比较时将有明显的隧道效应, 且发生隧穿的粒子质量越小(de Broglie波长越大), 势垒的宽度越小(即势垒越窄), 反应受量子隧穿效应影响的可能性越大. K^* 与 $Z1^*$ 之间的互变异构存在较高的能垒, 在考虑零点能后正向能垒为121.58 kJ·mol⁻¹, 考虑隧道效应后其速率常数 $k=\kappa k^{\text{TST}}=1.31\times 10^{-9}$ s⁻¹, 远小于荧光辐射失活的速率常数(一般为 10^8 – 10^9 s⁻¹), 故激发态 K^* 优先通过辐射荧光失活. 尽管 $Z1^*$ 在激发态最为稳定, 但是由于过渡态能垒过高, E^* 不能进一步进行激发态双质子转移至 $Z1^*$. 当 K^* 发出荧光后回到基态K后, 经过一个2.05 kJ·mol⁻¹的能垒(相对于异构体K, 并考虑了零点能校正, 图4中未考虑零点能校正)转移至E, 考虑隧道效应后其速率常数 $k=\kappa k^{\text{TST}}=1.94\times 10^{12}$ s⁻¹. 因此在2-(3-巯基-2-吡啶基)苯并咪唑体系内可以发生快速的激发态的质子转移, 其过程如图4(a)所示, 异构体E光激发后到 $S_1(\pi, \pi^*)$ 态 E^* , 然后沿着势能曲线经过一个无能垒的激发态质子转移过程到 K^* , 由于 (π, π^*) 态和 (n, π^*) 态势能曲线发生交叉, 质子转移过程中经过了一个快速的 (π, π^*) 态到 (n, π^*) 态内转换, 因其能级交叉, 能隙很

小, 内转换速率很高(一般可达 10^{11} – 10^{13} s⁻¹), 远大于荧光速率; K^* 从 (n, π^*) 态辐射荧光失活至K, 再经过一个2.05 kJ·mol⁻¹的能垒快速转移到E, 整个激发态质子转移过程可以很快地连续进行, 其荧光出现260 nm的Stokes迁移, 有可能在荧光分子探针方面获得应用. 此外, 化合物激发态对基态不断保持布居数反转, 产生光的放大, 此特性在制造激光器方面有应用前景^[9].

2.3 溶剂化效应对基态和激发态分子内质子转移的影响

基态时, 酮式异构体K和Z1相对醇式异构体E, 其能量不高, 分别为7.21和22.32 kJ·mol⁻¹, 且由于该化合物酮式与醇式异构体的偶极矩相差悬殊, 故溶剂化效应对该化合物异构体的相对能量的影响可能十分明显.

已有的研究表明, PCM模型能准确地预测实验数据, 是研究质子转移的常用方法^[42,43]. 本文用B3LYP方法结合PCM模型考察质子溶剂(水、乙醇)和非质子溶剂(二甲亚砜、乙腈、苯、环己烷)对2-(2-巯基-3-吡啶基)苯并咪唑异构体及过渡态的基态(激发态采用TD B3LYP//CIS方法结合PCM模型)的影响如图5所示(由于在溶剂中TS3仍然有很高的能量, 图中未予列出). 可以看出, 基态时该化合物的互变异构体E、K、Z1在溶液中平衡, 随着溶剂极性的增大, 平衡向K、Z1方向移动, 且与溶剂是否为质子性溶剂并无关系. 受溶剂的影响过渡态TS1和TS2的相对能量降低, 在极性溶剂乙醇、乙腈、二甲亚砜和水中, 过渡态TS1的正向能垒消失, K成为了优势构象, Z1为亚稳定构象. 这与Penedo等^[44]所

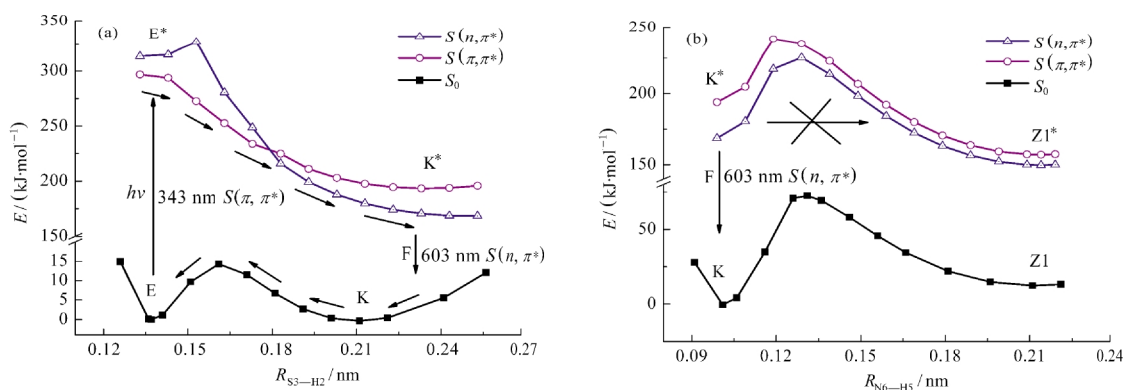


图4 在B3LYP/6-31G(d,p)水平上计算的基态和TD B3LYP/6-31++G(d,p)//CIS/6-31G(d,p)水平上计算的激发态分子内质子转移曲线

Fig.4 The ground- and excited-state intramolecular proton transfer curves obtained of B3LYP/6-31G(d,p) and TD B3LYP/6-31++G(d,p)//CIS/6-31G(d,p) levels

(a) E→K, (b) K→Z1

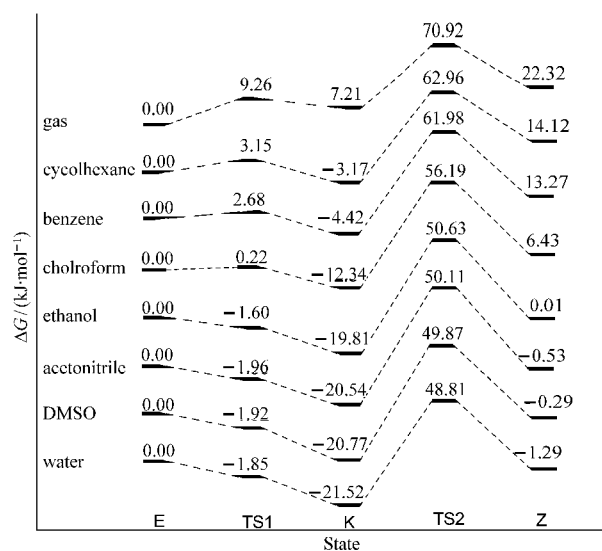


图5 2-(3-巯基-2-吡啶基)苯并咪唑的异构体在气态和不同溶剂能量差示意图

Fig.5 Schematic diagram of energy differences for the tautomers of 2-(3-mercapto-2-pyridyl)benzimidazole in gas phase and different solvents

solvents : cyclohexane, benzene, chloroform, ethanol, acetonitrile, dimethylsulfoxide (DMSO), water.

The energy of E was taken as zero. ZPE is included.

发现的在溶剂水、乙腈、乙醇中, 随着溶剂的极性增强, 2-(6-羟基-2-吡啶基)苯并咪唑在溶液中的平衡向

酮式异构体方向移动的情况一致。

由于溶剂化的作用影响了基态时 2-(3-巯基-2-

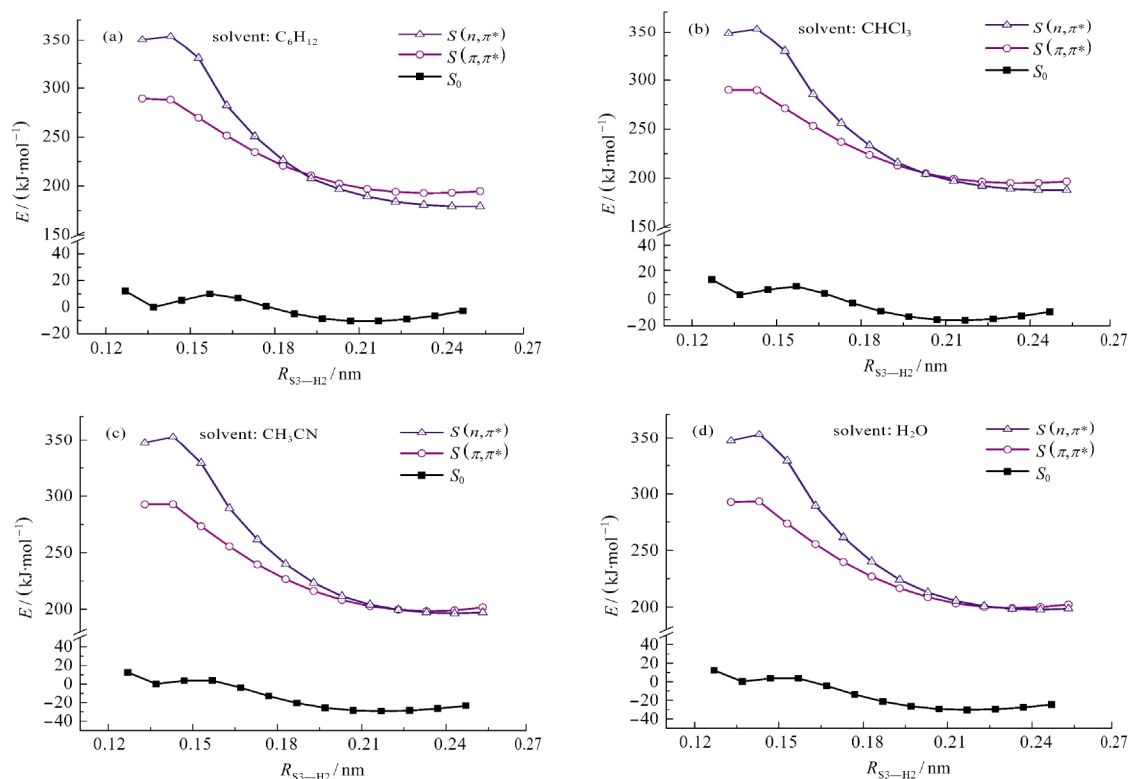


图6 2-(3-巯基-2-吡啶基)苯并咪唑在不同溶剂中的基态和激发态分子间质子转移曲线

Fig.6 Ground- and excited-state intramolecular proton transfer curves of 2-(3-mercapto-2-pyridyl)benzimidazole in different solvents

solvents: cyclohexane, chloroform, acetonitrile, water. ZPE is not included.

表3 298.15 K 时不同溶剂中异构体 E \rightleftharpoons K 之间转化的平衡常数(K)及 K \rightarrow E 转化的速率常数(k^{TST})

Table 3 The equilibrium constants (K) between the tautomers E and K, and the reaction rate constant (k^{TST}) for tautomers K to E at 298.15 K in different solvents

solvent	K	$k^{\text{TST}}/\text{s}^{-1}$
C ₆ H ₁₂	3.59	3.36×10^{11}
CHCl ₃	1.45×10^2	2.60×10^{10}
CH ₃ CN	3.97×10^3	3.19×10^9
H ₂ O	5.89×10^3	1.37×10^9

吡啶基) 苯并咪唑互变异构体 E、K、Z1 在溶液中的平衡, 故化合物激发态的分子内质子转移也因此而发生。根据溶剂极性的大小选择了 4 种不同溶剂(环己烷、三氯甲烷、乙腈、水)进行了溶剂中激发态质子转移的研究。其 E \rightleftharpoons K 互变异构化在不同溶剂中的基态和激发态质子转移曲线如图 6 所示(由于 K \rightleftharpoons Z1 互变异构化在不同溶剂中其激发态仍然存在很高的能垒, 不能进行激发态的质子转移故在本文中不再赘述)。由图 6 可知, 在溶剂中, E* \rightarrow K* 激发态分子内质子转移仍然是没有能垒的, 而基态 K 相对 E 的能量随着溶剂的极性增大不断降低, 在溶剂中异构体 E 与 K 之间转化的平衡常数 K 及异构体 K 向 E 转化的速率常数 k^{TST} 的变化如表 3 所示。异构体 E 与 K 之间转化受溶剂的影响明显, 随着溶剂极性的增加, 平衡常数 K 迅速增大, 说明 E \rightarrow K 转化较完全, 在热平衡体系中异构体 E 的含量减少; 这也体现在随着溶剂极性的增加, K \rightarrow E 转化的速率常数 k^{TST} 也迅速减小。同时, 也应该注意到 k^{TST} 仍然大于荧光辐射的速率常数(文献[45]中报道的 2-(3-羟基-2-吡啶基)苯并咪唑)在 CHCl₃、CH₃CN、H₂O 中荧光的速率常数分别为 2.44×10^8 、 2.70×10^8 、 2.94×10^8 , 这说明激发态分子内质子转移过程在溶剂中仍然可以很快地连续进行, 同时改变溶剂的极性可以灵敏地控制 2-(3-巯基-2-吡啶基)苯并咪唑平衡体系内的被激发态 E 异构体的浓度, 从而灵敏的控制荧光的强度。

3 结论

研究表明, 2-(3-巯基-2-吡啶基)苯并咪唑的硫醇式结构 E 是气态是最稳定的构型, 硫酮式结构 K 为次稳定构型。E 和 K 质子分子内质子转移异构化只需较小的活化能, 容易发生分子内质子转移, 而 K 和 Z1 之间异构化则需较大的活化能; 在激发态时, Z1* 为最稳定构型, K* 为次稳定构型, E* 可经过

一个无能垒的激发态质子转移过程到 K*。由于 K* \rightarrow Z1* 转移过程存在一个很大的能垒, 不能进一步进行质子转移转移到 Z1*。2-(3-巯基-2-吡啶基)苯并咪唑化合物溶剂化效应敏感, 在溶剂乙腈、二甲亚砜和水中, K 为最稳定构型, Z1 为次稳定构型, 随着溶剂极性的增强, 基态、过渡态能垒降低, E、K 和 Z1 分布比例明显变化, E 的浓度显著降低, 从而灵敏的控制了 Stokes 荧光的强度。

References

- Mohammed, O. F.; Pines, D.; Dreyer, J.; Pines, E.; Nibbering, E. T. *J. Science*, **2005**, *310*: 83
- Sobolewski, A. L.; Domcke, W. *J. Phys. Chem. A*, **2007**, *111*(46): 11725
- Li, Q. S.; Fang, W. H.; Yu, J. G. *J. Phys. Chem. A*, **2005**, *109*(17): 3983
- Catalán, J.; Del Valle, J. C. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*: 4321
- Chou, P. T.; Martinez, M. L. *Radiat. Phys. Chem.*, **1993**, *41*: 373
- Frey, P. A.; Whitt, S. A.; Tobin, J. B. *Science*, **1994**, *264*: 1927
- Cleland, W. W.; Kreevoy, M. M. *Science*, **1994**, *264*: 1887
- Sytnik, A.; Kasha, M. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **1994**, *91*: 8627
- Kraus, G. A.; Zhang, W.; Fehr, M. J.; Petrich, J. W.; Wannemehler, Y.; Carpenter, S. *Chem. Rev.*, **1996**, *96*: 523
- Nosenko, Y.; Wiosna-Salyga, G.; Kunitski, M.; Petkova, I.; Singh, A.; Buma, W. J.; Thummel, R. P.; Brutschy, B.; Waluk, J. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*: 1
- Vázquez, S. R.; Rodriguez, M. C.; Mosquera, M.; Rodriguez-Prieto, F. *J. Phys. Chem. A*, **2007**, *111*: 1814
- Tobita, S.; Yamamoto, M.; Kurahayashi, N.; Tsukagoshi, R.; Nakamura, Y.; Shizuka, H. *J. Phys. Chem. A*, **1998**, *102*: 5206
- Lu, C.; Hsieh, R. M. R.; Lee, I. R.; Cheng, P. Y. *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, *310*: 103
- Faxen, K.; Gilderson, G.; Adelroth, P.; Brzezinski, P. *Nature*, **2005**, *437*: 286
- Li, Y.; Ma, H. Q.; Wang, Y. L. *J. Org. Chem.*, **2008**, *28*(2): 210 [李焱, 马会强, 王玉炉. 有机化学, **2008**, *28*(2): 210]
- Li, J. B.; Jiang, Z. Z.; Wang, T.; Liu, M. M.; Xia, J.; Wu, B.; Xia, L. *Acta Chim. Sin.*, **2008**, *66*(24): 2725 [李嘉宾, 江振洲, 王涛, 刘明明, 夏俊, 吴斌, 夏霖. 化学学报, **2008**, *66*(24): 2725]
- Su, X. D.; Vicker, N.; Ganeshapillai, D.; Smith, A.; Purohit, A.; Reed, M. J.; Potter, B. V. L. *Mol. Cell. Endocrinol.*, **2006**, *248*: 214
- You, X. L.; Xu, B. Y.; Li, Q.; Zhao, K. Q. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2009**, *25*(2): 314 [游晓莉, 徐布一, 李权, 赵可清. 物理化学学报, **2009**, *25*(2): 314]
- Feng, J. K.; Xu, W. G.; Li, Z. B.; Sun, J. Z. *Acta Chim. Sin.*, **1994**, *52*(1): 1 [封继康, 徐文国, 黎仲冰, 孙家钟. 化学学报, **1994**, *52*(1): 1]

- 20 Yi, P. G.; Peng, H. L.; Yu, X. Y.; Wang, Z. X.; Tang, Z. Q.; Wang, T. *Acta Chim. Sin.*, **2009**, **67**(4): 276 [易平贵, 彭洪亮, 于贤勇, 汪朝旭, 唐臻强, 王涛. 化学学报, **2009**, **67**(64): 276]
- 21 Becke, A. D. *J. Chem. Phys.*, **1993**, **98**: 5648
- 22 Köse, M. E.; Mitchell, W. J.; Kopidakis, N. C.; Chang, H.; Shaheen, S. E.; Kim, K.; Rumbles, G. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, **129**: 14257
- 23 Cui, M. X.; Dong, S. H.; Wang, W. L.; Yin, S. W.; Lü, J. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2009**, **25**(2): 347 [崔明侠, 董士红, 王文亮, 尹世伟, 吕剑. 物理化学学报, **2009**, **25**(2): 347]
- 24 Sun, Y.; Li, H. R.; Liang, W. C.; Han, S. J. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, **109**: 5919
- 25 Chen, Y. L.; Li, B. Z.; Guo, Y. M. *Chem. Res.*, **2008**, **19**(1): 43 [陈媛丽, 李宝宗, 国永敏. 化学研究, **2008**, **19**(1): 43]
- 26 Li, P.; Wang, W. H.; Bi, S. W.; Song, R.; Bu, Y. X. *Sci. China, Ser. B*, **2008**, **38**: 976 [李平, 王卫华, 毕思玮, 宋蕊, 步宇翔. 中国科学 B 辑, **2008**, **38**: 976]
- 27 Yi, P. G.; Liang, Y. H. *Chem. Phys.*, **2006**, **322**: 382
- 28 Steinfeld, J. I.; Francisco, J. S.; Hase, W. L. *Chemical kinetic and dynamics*. Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall, 1989: 320
- 29 Jensen, J. H.; Gordon, M. S. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, **113**(21): 7917
- 30 Wigner, E. Z. *Physik. Chem. B*, **1932**, **19**: 203
- 31 Casida, M. E.; Jamorski, C.; Casida, K. C.; Salahub, D. R. *J. Chem. Phys.*, **1998**, **108**: 4439
- 32 Sobolewski, A. L.; Domcke, W. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1999**, **1**: 3065
- 33 Li, X. B.; Wang, X. Y.; Yu, X. L.; Gao, J. W.; Zhu, W. G. *Acta Chim. Sin.*, **2006**, **64**(3): 208 [李小兵, 王学业, 禹新良, 高进伟, 朱卫国. 化学学报, **2006**, **64**(3): 208]
- 34 Liang, Y. H.; Yi, P. G.; Peng, H. L. *Chem. Phys. Lett.*, **2008**, **466**: 6
- 35 Foresman, J. B.; Head-Gordon, M.; Pople, J. A.; Frisch, M. J. *J. Phys. Chem.*, **1992**, **96**: 135
- 36 Cancès, M. T.; Mennucci, B.; Tomasi, J. *J. Chem. Phys.*, **1997**, **107**(8): 3032
- 37 Cossi, M.; Barone, V.; Mennucci, B.; Tomasi, J. *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, **286**: 253
- 38 Mennucci, B.; Tomasi, J. *J. Chem. Phys.*, **1997**, **106**(12): 5151
- 39 Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; et al. *Gaussian 03, Revision B. 03*. Pittsburgh PA: Gaussian, Inc., 2003
- 40 Xu, X.; Goddard III, W. A. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **2004**, **101**: 2673
- 41 Wolinski, K.; Hilton, J. F.; Pulay, P. *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, **112**(23): 8251
- 42 Ai, H. Q.; Yang, A. B.; Li, Y. G. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2008**, **24**(6): 1047 [艾洪奇, 杨爱彬, 李允刚. 物理化学学报, **2008**, **24**(6): 1047]
- 43 Zhou, Z. Y.; Zhao, J. Y.; Liu, M.; Su, Z. M.; Xie, Y. Z.; Wu, X. *Chem. J. Chin. Univ.*, **2007**, **28**(12): 2385 [周子彦, 赵继阳, 刘敏, 苏忠民, 谢玉忠, 吴学. 高等学校化学学报, **2007**, **28**(12): 2385]
- 44 Penedo, J. C.; Lustres, J. L. P.; Lema, I. G.; Rodriguez, M. C. R.; Mosquera, M.; Rodriguez-Prieto, F. *J. Phys. Chem. A*, **2004**, **108**: 6117
- 45 Rodriguez-Prieto, F.; Rodriguez, M. C. R.; Fernandez, M. A. R. *J. Phys. Chem.*, **1994**, **98**: 8666