科学通报
第41卷 第23期 CHINESE SCIENCE BULLETIN 1996年12月

吩噻嗪在苯和环己烷中的光化学研究

王素华 陈德文 郭建新 王 皓
(中国科学院化学研究所,分子动态与稳态结构国家重点实验室,北京 100080)

关键词 吩噻嗪 环己烷 自由基

继吩噻嗪及其衍生物在医学、生物学等方面受到广泛关注后[1],近年来在微电子材料方面又引起了人们的极大兴趣[2],这是由于它们在邻二溴化物存在下,具有高效的光致生酸能力,从而可改变高分子膜的溶解性,有关这一过程的光物理化学性质研究已有诸多报道. Barra[3]等发现,当用激光多次照射含有0.35%吩噻嗪的PMMA(聚甲基丙烯酸甲酯)膜,除去吸附的氧后,吩噻嗪的三重态寿命则可明显增加. Smith和McGimpsey等[4]用瞬态吸收光谱方法研究了氮气氛下,吩噻嗪在环己烷中的光化学反应,发现它在308 nm光照射下发生S_1态的N—H键的均裂,生成中性自由基,同时伴有$S_1 \rightarrow T_1$系间窜越;在极性的乙腈溶剂中不发生N—H键的均裂,而发生激发态的电子转移. 但迄今为止有关氧对吩噻嗪光物理化学次级过程的影响尚不清楚. 本工作用ESR方法研究了吩噻嗪在氧气饱和的非极性溶剂苯、环己烷中的光化学行为,并从理论上作了相关计算,这对于探索氧在吩噻嗪的光物理化学过程中的作用有重要意义.

1 实验

PTZH(吩噻嗪,Phenothiazine)为湖州生物化学厂试剂,依次经乙醇、环己烷重结晶提纯;苯为优级纯试剂,环己烷为分析纯试剂;溶液中PTZH浓度为2.5×10^{-4} mol/L,紫外光源为GCQ200超高压汞灯,用315 nm的滤光片去掉其他波长的光;溶液样品在氧气饱和下光照射5 min后,再通高纯氮除氧5 min,密封后进行其他实验;为避免光照射过程中的热效应,要对样品连续吹风. 吸收光谱用UVIKON 810紫外可见光谱仪记录;ESR实验在Bruker ESP-300谱仪上进行,扫描宽度40.00×10^{-4} T,调制频率100 kHz,调制幅度0.10×10^{-4} T,微波功率3.2 mW,增益3.2×10^5,扫描时间42.0 s,时间常数2.5 ms;对实验谱的模拟采用EPRCALC程序;用量子化学程序AM1(Austin Model 1)[5]计算自旋密度的分布,计算中使用非限制HF(UHF),高精度算法(precise),几何优化是用Eigenvector Following方法进行.

2 结果与讨论

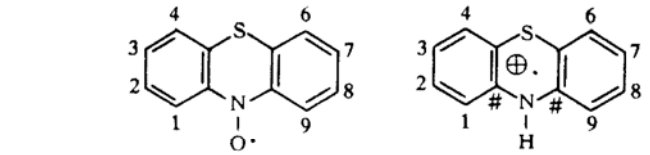
实验得到了分辨很好的ESR谱图(图1(a)),具有明显的氮核(^{14}N)三重裂分. ESR实验后,使样品避光30 min后再测,ESR谱图没有明显变化,表明此自由基比较稳定. 图1(a)与文献[6]报道的吩噻嗪氮氧自由基的ESR谱非常一致,并可从下面的hfs(超精细结构,hyperfine

1996-02-27 收稿

structure)裂分常数模拟得到(图1(b)): $a_N = 8.11 \times 10^{-4}$ T; $a_{1H,3H,7H,9H} = 2.82 \times 10^{-4}$ T; $a_{2H,4H,6H,8H} = 0.91 \times 10^{-4}$ T; $\triangle H_{pp} = 0.35 \times 10^{-4}$ T; 由于与文献[6]所用的溶剂(过冷的液态二苯酮)不同, 导致本文的参数与文献稍有差别($a_N = 8.2 \times 10^{-4}$ T; $a_{1H,3H,7H,9H} = 2.9 \times 10^{-4}$ T; $a_{2H,4H,6H,8H} = 0.9 \times 10^{-4}$ T); 由此可认为, 实验检测到的自由基是吩噻嗪氮氧自由基(见结构I), 而不可能是PTZH经NH键均裂所产生的氮中心自由基PTZ·, 因为Smith的实验表明, 中性自由基PTZ的寿命只有微秒数量级, 常规ESR实验检测不到它的存在. 下面的两个对照实验也证明了这一点: (1)样品溶液在高纯氮气保护下, 光照5 min后, 没有ESR信号出现; (2)使样品溶液避光, 用氧气饱和5 min, 20 min, 1 h, 24 h后, 均没有检测到ESR信号. 可见, 光照和氧的同时存在是PTZH产生稳定自由基的必要条件, 只要有氧存在, PTZH光解产物就可和氧发生进一步的反应. 以上表明, PTZH在非极性的苯、环已烷溶剂中, 不需经二苯酮的光化夺氢, 就可直接经光解、氧合生成相应的氮氧自由基. 这一过程可认为是PTZH在315 nm光作用下, 先经N—H键的均裂生成中性自由基PTZ, 然后再与氧作用生成氮氧自由基.

$$\mathrm{PTZH} \xrightarrow[\substack{C_6H_6,\\ C_6H_{12}}]{h\nu} \mathrm{PTZ}^{\cdot} \xrightarrow{O_2} \mathrm{I}$$

另有文献[7]报道, PTZH在乙腈、氯仿、硫酸等极性溶剂中, 经氧化后可生成相应的II型



I II

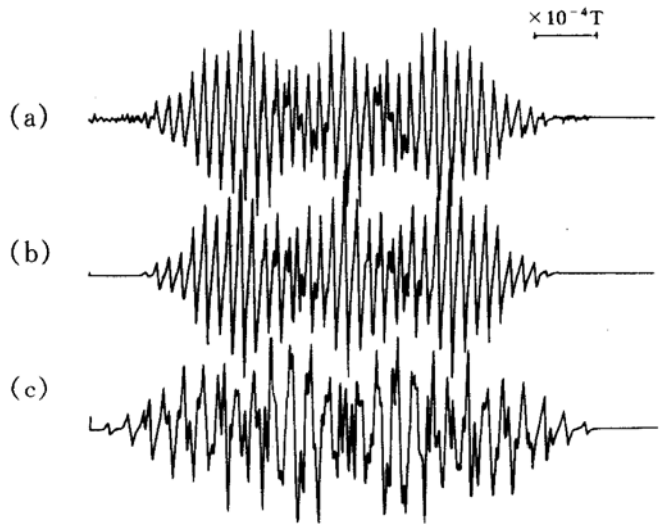


图1 实测吩噻嗪自由基的ESR谱

(a) PTZH经光照5 min后得到的ESR谱; (b)模拟谱($a_N = 8.11 \times 10^{-4}$ T, $a_{1H,3H,7H,9H} = 2.82 \times 10^{-4}$ T, $a_{2H,4H,6H,8H} = 0.91 \times 10^{-4}$ T); (c)用表1的hfs裂分参数(取绝对值)模拟的ESR谱

表 1　Ⅱ型自由基 $PTZH^{+\cdot}$ 的自旋密度和 hfs 裂分常数的理论值

位置[a)]	自旋密度(ρ)	磁性核	hfs 裂分常数 $\times 10^{-4}$T
#	0.114	N	−6.77
N	0.186	H	−5.45
1,9	−0.107	H	2.74
2,8	0.110	H	−3.12
3,7	−0.057	H	1.51
4,6	0.062	H	−1.70

a)5 位上磁性核 ^{33}S 的自然丰度很小，故没有列入表中

阳离子自由基 $PTZH^{+\cdot}$（见结构Ⅱ），它在 430 nm 和 520 nm 附近有明显的吸收；但在本实验条件下均没有发现相近的吸收，表明没有 $PTZH^{+\cdot}$ 产生．通过用量子化学方法结合修正的 McConnell 公式（$a_i=[Q(0)+K\varepsilon i]\rho i$）对Ⅱ型自由基 $PTZH^{+\cdot}$ 进行处理，得到它的 hfs 裂分常数（见表 1）和模拟 ESR 谱（图 1(c)），模拟谱非常不同于实验谱，且总宽度有 37.5×10^{-4}T 之大，进一步说明了在本实验条件下检测到的自由基不是Ⅱ型的阳离子自由基 $PTZH^{+\cdot}$．

参　考　文　献

1　Dahl S G. Clinical Pharmacology Psychiatry: Neuroleptic Antidepressants Research. London: MacMillan, 1981. 125～137

2　Moreau W M. Semiconductor Lithography. New York: Plenum Press, 1988

3　Barra M, Redmond R W, Allen M T *et al*. Photochemistry of phenothiazine sensitizers in poly (methyl methacrylate) films. Macromolecules, 1991, 24: 4 972

4　Smith G A, McGimpsey W G. Two-laser photochemistry of phenothiazine in solution: Ionization and bond cleavage from upper states. J Phys Chem, 1994, 98: 2 923

5　Dewar M J S, Zoebisch E G, Healy E F *et al*. AMI: A new general purpose quantum mechanical molecular model. J Am Chem Soc, 1985, 107: 3 902

6　Lin T S, Retsky J. ESR studies of photochemical reactions of diphenylamines, phenothiazines, and phenoxazines. J Phys Chem, 1986, 90: 2 687

7　Pankratov A N, Uchaeva I M, Stepanov A N. Chemical and electrochemical oxidation of phenothiazine. Can J Chem, 1992, 71: 674