

# 3, 4-Diphenylcyclo[3, 2, 2]azine 类化合物的合成 及其光学性质研究

吴 婧, 刘 磊, 陈 维, 韩巧荣, 王炳祥, 沈 健

(南京师范大学化学与环境科学学院, 江苏省生物医药功能材料工程研究中心, 江苏 南京 210097)

[摘要] 合成了 3 个不同取代基的 3, 4-Diphenylcyclo[3, 2, 2]azine 类化合物, 首次测试了它们各自的紫外光谱和荧光光谱, 计算了它们的荧光量子效率和 Stoke's 位移, 对比讨论了取代基效应对其紫外光谱和荧光光谱的影响, 发现了其分子结构与光谱性质之间的某些规律性的关系。

[关键词] Cyclo[3, 2, 2]azine 紫外光谱, 荧光光谱, 取代基效应

[中图分类号] O626 [文献标识码] A [文章编号] 1001-4616(2007)04-0053-03

## Synthesis and Optical Properties of 3, 4-Diphenylcyclo[3, 2, 2]azines

Wu Jing, Liu Lei, Chen Wei, Han Qiaorong, Wang Bingxiang\*, Shen Jian

(School of Chemistry and Environmental Science, Jiangsu Engineering Research Center of  
Biomedical Functional Materials, Nanjing Normal University, Nanjing 210097)

**Abstract** Three 3, 4-Diphenylcyclo[3, 2, 2]azines were synthesized and their UV/Vis and fluorescence spectra were measured. Their fluorescence quantum yields and Stoke's shifts were determined, and the substituent effect on their UV/Vis and fluorescence spectra was studied. Some of the relationships between chemical structure and the corresponding optical properties were found.

**Key words** Cyclo[3, 2, 2]azine, UV/Vis spectrum, fluorescence spectrum, substituent effect

## 0 引言

近年来新发展起来的荧光化学敏感器使荧光探针在方法和应用上有了很大的提高和扩充, 荧光探针不仅在药物学、生理学研究方面有重要价值, 而且在环境科学、信息科学方面也有独到的贡献。根据不同用途, 要求探针分子除了具有荧光性质外还需要具有某些特别的性质, 如分子识别、高稳定性等其它特定的物理性质<sup>[1-2]</sup>。对于大多数芳环类有机荧光发色团而言, 单官能团取代分子中, 不同取代基对整个分子荧光性质的影响目前已经有了比较清楚的认识, 但需要指出的是, 即使是同一取代基存在于不同的芳杂环中, 它对化合物分子的荧光性质影响仍然具有较大的差别, 另外分子中存在多个取代基时, 它们对化合物分子的荧光性质影响不能从各个取代基影响的简单加和来预测。因此, 研究有机化合物分子结构与荧光性质的关系有助于我们更好地对有机荧光化合物分子进行结构修饰和性质认识。

Cyclo[3, 2, 2]azine 是一类稳定的含桥氮原子的平面芳香化合物(母环结构式见图 1), 在 Chemical Abstracts 中命名为 Pymbo[2, 1, 5-cd]indolizine, 该类化合物具有一定的药理活性, 近年来已有多篇相关文献报道<sup>[3-5]</sup>。但对该类化合物的荧光性质目前在国内外尚未见详细报道。

本文合成了 3 个不同取代的 Cyclo[3, 2, 2]azine 类化合物, 首次测试了它们各自的紫外光谱和荧光光谱, 计算了它们的荧光量子效率和 Stoke's 位移, 对比讨论了取代基的电子效应对其紫外光谱和荧光光谱

收稿日期: 2006-12-13 修回日期: 2007-03-20

基金项目: 江苏省教育厅自然科学基金(04KJD150103)和南京师范大学青蓝工程奖励基金资助项目。

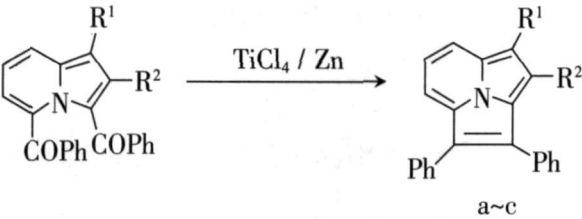
作者简介: 吴 婧(1982-), 女, 硕士研究生, 主要从事应用化学的学习与研究。E-mail: nswujing@163.com

通讯联系人: 王炳祥(1964-), 教授, 主要从事有机化学的教学与研究。E-mail: wangbingxiang@njnu.edu.cn

的影响,首次对 Cyc[ 3 2 2 ] azine类化合物的分子结构与光学性质之间的关系进行了初步的研究,发现了其分子结构与光谱性质之间的某些规律性的关系.

1 实验部分

熔点用显微熔点测定仪测定,温度未作校正;核磁共振用 Bruker 公司 AN - 400 型仪测定, CDCl<sub>3</sub> 为溶剂, TMS 为内标;红外光谱用 Nicolet Nexus 670 型仪测定, KBr 压片;紫外光谱用 Varian 公司的 Cary5000 紫外可见光谱仪, 荧光光谱用 Perkin-Elmer LS 50B 荧光分光光度计测定. Cyc[ 3 2 2 ] azine 类化合物 ( a~ c ) 按照文献 [ 6 ] 合成, 合成的化合物的熔点和光谱数据与文献 [ 6 ] 相符 ( 见表 1 ). 溶剂为优级纯乙醇经过实验室进一步精馏, 溶剂在使用前经过空白检测. 化合物相对荧光量子效率测量以 1, 6-二苯基 -1, 3, 5-己三烯<sup>[7]</sup>为标准物. 测得各化合物数据见表 2 表 3 Cyc[ 3, 2, 2 ] azine 类化合物 ( a~ c ) 的合成路线如下:



2 结果与讨论

2.1 紫外光谱的取代基效应

通过对 3 个不同取代的 Cyc[ 3 2 2 ] azine 类化合物 ( a~ c ) 的紫外光谱的研究, 我们发现: 上述化合物 ( a~ c ) 在 200~ 450 nm 范围内, 都有 3 个较强的  $\pi \rightarrow \pi^*$  电子跃迁吸收峰 ( 见图 2 图 3 图 4 ), 其吸收极大所处波长在 420~ 430 nm 范围内 ( 见表 2 ).

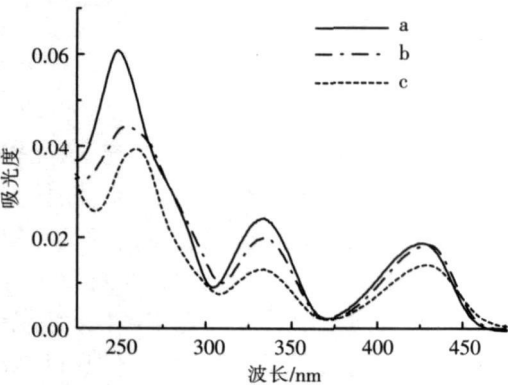


图 2 化合物 a~c 的紫外光谱

Fig.2 Absorption spectra data of compound a~c

在我们前面的工作中, 已知在 Cyc[ 3 2 2 ] azine 类化合物的前体 indolizine 类化合物 ( 母环结构式见图 5 ) 的紫外吸收光谱中, 最大吸收波长均在 300~ 380 nm 的近紫外区. 而 Cyc[ 3 2 2 ] azine 类化合物比 indolizine 类化合物增加了一个五元环, 结果该类化合物的最大吸收波长都发生了显著的红移, 扩大至可见光区. 这是因为对于杂环芳香化合物来说, 由于化合物分子的共轭体系变大, 降低了  $S_0 \rightarrow S_1$  跃迁所需的能量, 故最

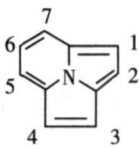


图 1 Cyc[3,2,2]azine 的结构式

Fig.1 Structure of Cyc[3,2,2]azine

表 1 化合物 ( a~ c ) 的实验数据

Table 1 Melting point data of compound a~ c

化合物	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	熔点 /℃	熔点 /℃ [6]
a	CN	H	196~ 198	196~ 197
b	CO <sub>2</sub> Me	H	147~ 148	146~ 147
c	CO <sub>2</sub> Et	CO <sub>2</sub> Et	212~ 213	213~ 214

表 2 化合物 ( a~ c ) 的紫外光谱和荧光光谱数据

Table 2 UV and fluorescence data of compound a~ c

化合物	吸收			发射	Stoke' s 位移	$\phi_F$
	$\lambda_{max}/nm$			$\lambda_{max}/nm$	$cm^{-1}$	
a	249	334	426	468	2106.66	0.41
b	253	334	430	467	1842.54	0.41
c	259	333	428	491	2997.89	0.21

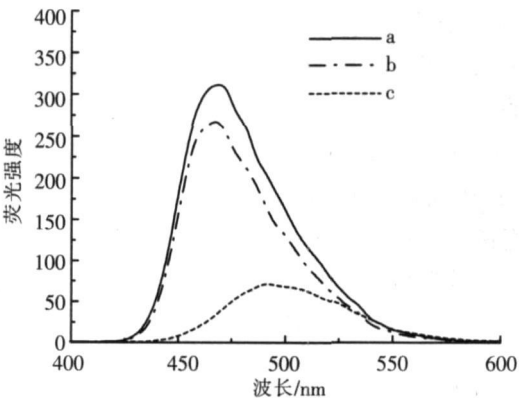


图 3 化合物 a~c 的荧光光谱

Fig.3 Fluorescence spectra of compound a~c

大吸收波长向长波方向移动。

化合物 c 的紫外吸收波长较 a b 有所红移, 这是因为化合物 c 中两个  $-CO_2Et$  取代形成的化合物的共轭程度比单个的  $-CN$  或  $-CO_2Me$  取代形成的化合物大, 所以吸收波长向长波方向移动。

## 2.2 荧光光谱的取代基效应<sup>[8]</sup>

通过对 3 个不同取代的 Cyclo[3.2.2]azine 类化合物 (a ~ c) 的荧光光谱的研究 (见图 3, 4), 我们发现: 上述化合物 (a ~ c) 的荧光最大发射波长均位于可见光区 450 ~ 500 nm。化合物 c 的荧光最大发射波长较 a b 有所红移, 这是因为化合物 c 中引入了两个  $-CO_2Et$  取代基, 化合物的共轭体系增大, 所以化合物 c 的荧光发射峰向长波方向移动; 但化合物 c 的荧光发射相对量子效率却比 a b 小, 这是由于化合物 c 的分子中取代基较多, 取代基之间存在比较明显的空间位阻, 部分破坏了 Cyclo[3.2.2]azine 芳环的共平面性, 导致 Cyclo[3.2.2]azine 芳环的共平面性略差, 电子激发态失去自身能量返回电子基态的过程中能量非辐射衰减 (内转换) 增强, 所以化合物 c 的荧光发射相对量子效率变小, 这一点也说明分子中取代基的多少对化合物的荧光性质影响不具有简单的加和性。另外, 化合物 c 的 Stoke's 位移也比化合物 a b 的大。

## 3 结论

本文研究了 3 个不同取代的 Cyclo[3.2.2]azine 类化合物的光学性质, 讨论了上述化合物的紫外光谱和荧光光谱的取代基效应。

结果表明, 该类化合物的最大吸收波长在可见光区; 荧光发射波长也在可见光区, 均具有较高的荧光发射相对量子效率, 说明该类化合物在作为荧光探针以及光电材料方面有着广泛的应用前景。研究结果对设计合成新的 Cycloazine 类化合物、拓宽其应用范围提供了新的参考和可能性。

## [参考文献]

- [1] Bhasikuttan A C, Suzuki M, Nakashima S et al. Ultrafast fluorescence detection in tris(2,2'-bipyridine) ruthenium(II) complex in solution. Relaxation dynamics involving higher excited states[J]. J Am Chem Soc. 2002, 124(28): 8398-8405.
- [2] Hirano T, Kikuchi K, Ueno Y, Nagano T. Improvement and biological applications of fluorescence probes for zinc, ZnAFs[J]. J Am Chem Soc. 2002, 124(23): 6555-6562.
- [3] Tominga Y, Shiroshita Y, Hosomi A. Synthesis of [2.2.3]cycloazines, aza[2.2.3]cycloazines and their compounds[J]. Heterocycles. 1988, 27(12): 2251-2288.
- [4] Timmermans M, Braekman J C, Dabzed, et al. Exochomine, a dimeric ladybird alkaloid isolated from exochomus quadripustulatus (coleoptera: coccinellidae)[J]. Tetrahedron Lett., 1992, 33(10): 1281-1284.
- [5] Huang Q, Attygalle A B, Meinwald J, Houck M A, Eisner T. Chibcorine C: a new "dimeric" alkaloid from a coccinellid beetle Chibconus cacti[J]. J Nat Prod. 1998, 61(5): 598-601.
- [6] Jiaxin Hu, Xin Jiang, Tinghe et al. Novel synthetic routes to nitrogen-bridged tricyclic derivatives of pyrrolo[2.1.5-cd]indolizine and pyrrolo[2.1.5-de]quinolizine derived from 2-acyl-N-(acylmethyl)pyridinium halides[J]. J Chem Soc, Perkin Trans 1, 2001, 28(15): 1820-1825.
- [7] Qingguo He, Fenglian Bai, Junlin Yang et al. Synthesis and properties of high efficiency light emitting hyperbranched conjugated polymers[J]. Thin Solid Films. 2002, 417(1-2): 183-187.
- [8] 王炳祥, 沈永森, 沈健, 等. 中氮茚腈类化合物的合成及其荧光性质的研究[J]. 化学学报, 2004, 62(17): 1649-1652.

[责任编辑: 顾晓天]

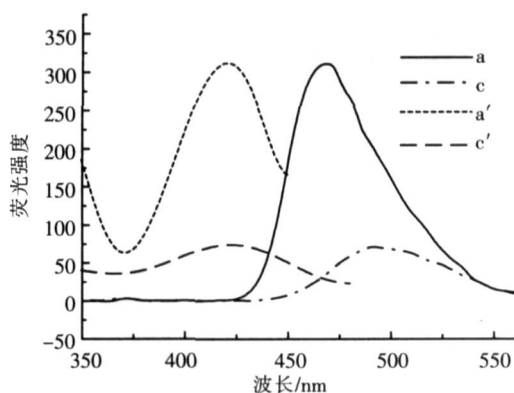


图 4 荧光激发光谱和发射光谱(化合物 a,c)

Fig.4 Excitation spectra and fluorescence spectra of compound a,c

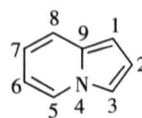


图 5 Indolizine 的结构式

Fig.5 Structure of indolizine