吩噻嗪和吩噻嗪氧化中间体的共振喇曼光谱研究

孙 凯 徐广智*

(动态与稳态结构国家开放实验室 中国科学院化学研究所, 北京)

本文对吩噻嗪和吩噻嗪的单电子氧化产生的两种氧化态的亚稳态正离子进行了共振喇曼光谱研究。随着吩噻嗪的 p 电子逐步失去, 结构变形振动 δ_{CSC} 和 δ_{CSC} 的喇曼频移显著地增大, 环 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动区域的喇曼峰受到明显影响。由此推断, 随着吩噻嗪正离子氧化态的增高, 正离子演变成平面共轭结构。

关键词 吩噻嗪 吩噻嗪 共振喇曼光谱

以吩噻嗪为母体的化合物, 构成了众多的染料, 并且具有作为药物^[1]和太阳能转化材料^[2]应用的潜力。多年来, 这类化合物的研究一直很活跃。该类化合物的一个共性是吩噻嗪杂环体系的易氧化性。已有文献报道^[3], 随着氧化条件的不同, 吩噻嗪能被氧化成不同的亚稳态中间体。这样的反应中间体寿命短, 通常以很低的浓度存在于反应体系中, 其立体与电子结构的测定较难实现。

共振喇曼(RR)光谱具有高的灵敏度, 能检测到 10^{-5}M 甚至更低的物质浓度, 并且通过采用与其独特电子吸收带相应波长的光线激发, 可以选择性地测定混合体系中的某种结构。本文中报导了在溴或四乙酸铅氧化下产生的亚稳态吩噻嗪和吩噻嗪正离子中间体的RR光谱, 并根据光谱结果, 推断了它们的结构。

实 验 部 分

吩噻嗪是商品试剂, 使用前用水-乙醇混合溶剂重结晶两次, 所得样品 $m.p. 185\sim 186^{\circ}\text{C}$ 。吩噻嗪样品根据文献^[4]报导的方法合成, $m.p. 157\sim 159^{\circ}\text{C}$, 元素分析结果为: N 7.60(7.65); C 78.60(78.67); H 5.06(4.95)。实验步骤为, 将吩噻嗪、吩噻嗪和氧化剂(溴或四乙酸铅)分别配制成毫摩尔级浓度的无水甲醇溶液, 按不同的当量比将吩噻嗪或吩噻嗪溶液与氧化剂溶液混合, 立即观察到亚稳态正离子生成所引起的反应溶液颜色的变化。将溶液快速混合均匀后, 马上取样测量。正离子中间体的寿命从几分钟到几十分钟, 为了使测得的共振喇曼光谱可靠, 记录光谱时对有些样品采取了分段快速扫描。

电子吸收光谱的测量在 Shimadzu UV260 紫外-可见分光光度计上完成。喇曼光谱的观测采用 JASCO R-500 型激光喇曼光谱仪。RR 光谱分别用 Spectra-Physics 164 型氩离子激光

1989年9月4日收到初稿, 1990年6月15日收到修改稿。

器的 514.5、488.0 和 457.5nm 光线激发。样品溶液装于直径为 1cm 的旋转石英池中，转速为 $50\text{r} \cdot \text{s}^{-1}$ 。测量时，样品处的辐照功率为 100mW，在 90° 方向对散光进行收集。

实验结果与讨论

当反应溶液中氧化剂与吩噻嗪的当量比小于 1:1 时，溶液立即变为橙红色，呈现图 1 (a) 所示的电子吸收光谱，光谱的可见光区出现 516、499、481 和 437nm 四个吸收带。已有的 ESR 研究^[5]表明，产生该电子吸收光谱的物质是吩噻嗪失去一个电子生成的自由基正离子。我们的 ESR 实验也得到了相同结果。

图1 吩噻嗪氧化中间体的可见吸收光谱
Fig.1 Visible absorption spectra of intermediates in oxidation of phenothiazine
a. first oxidation step b. second oxidation step c. phenothiazine

当氧化剂的量相对增大时，反应溶液逐渐转变为深红色。图 1 (b) 显示的是当氧化剂与吩噻嗪的当量比大于 2:1 时溶液的电子吸收光谱，它的可见光区出现 556、520 和 444nm 三个吸收带。如果氧化剂不过量，橙红色的自由基正离子数分钟后消失，却没有深红色的亚稳态物质出现，显然，产生图 1 (b) 所示光谱的物质应该是吩噻嗪自由基正离子进一步被氧化的亚稳产物。已经有文献根据电位测量^[6]和动力学测量^[7]推断，吩噻嗪经单电子氧化除了生成自由基正离子，还能发生第二步单电子氧化，产生氧化态 2 的正离子。但是，迄今未见有关吩噻嗪高氧化态正离子结构测定的报道。

图 2 显示的是吩噻嗪自由基正离子的 RR 光谱。可以看出，514.5 和 488.0nm 波长激发的 RR 光谱呈现差异很大的相对强度，这表明两种波长的激发主要对应的分别是 516nm 和 481nm (或 499nm) 不同的共振吸收。当氧化剂

图2 吩噻嗪自由基正离子的 RR 光谱
Fig.2 RR spectra of phenothiazine radical cations

图3 吩噻嗪二价正离子的 RR 光谱
Fig.3 RR spectra of phenothiazine dication

与吩噻嗪的当量比大于 2:1 时,产生的正离子中间体的 RR 光谱如图 3 所示。两种不同波长的激光激发出的 RR 光谱呈现比较相似的轮廓,表明它们应与相同或相似的电子跃迁发生共振。表 1 中列出了吩噻嗪两种氧化中间体的主要共振喇曼峰。根据光谱峰的特征,参考文献报道的吩噻嗪母体^[8]和有关含氮、硫有机化合物^[9]的振动光谱研究结果,表 1 中给出了光谱峰的振动归属。

S 杂原子具有较大的极化率,并且对吩噻嗪正离子的可见吸收电子能级的形成有重要贡献。因此,直接涉及 S 杂原子的振动应该在低波数区域产生强的 RR 峰。已报导的吩噻嗪的光电子研究表明^[10],它的第一电离带含有大量的 N 孤对电子特征。那么,吩噻嗪自由基正离子的最低能级电子跃迁(产生 516nm 吸收带)应与 N 杂原子密切相关。514.5nm 激发波长主要对应于自由基正离子的最低能级跃迁吸收(516nm),该激光线激发的自由基正离子的 RR 光谱上,476cm⁻¹最强峰应产生于 CNC 骨架变形振动。晶体结构的 X 光衍射研究^[11]显示,吩噻嗪分子并非平面结构,分子沿 S-N 轴发生弯折,具有 158° 二面角。结构变形振动 δ_{CNC} 和 δ_{CSC} 引起二面角的改变,将会影响吩噻嗪自由基正离子的电子能级,对其电子吸收跃迁产生强烈的耦合。所以,自由基正离子的 RR 光谱上,476cm⁻¹ 和 230cm⁻¹ 强峰应分别产生于结构变形振动 δ_{CNC} 和 δ_{CSC} 。488.0nm 激光激发出的自由基正离子的 RR 光谱上,上述两种振动呈现相对较弱的峰,表明与之对应的较短波长共振吸收带主要取决于苯环体系的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁。

表1 两种吩噻嗪正离子的 RR 光谱峰和振动归属

Table 1 RR bands of two kinds of phenothiazine cations and their vibrational assignments

PTZ	PTN ²⁺ (cm ⁻¹)	PTZ ¹⁺	assignment	PTZ	PTZ ²⁺ (cm ⁻¹)	PTN ¹⁺	assignment
1596s	1600s	1610s		1150m	1152s	1146m	
		1582s		1082s	1098s	1084m	$\nu_{\text{C-N}}$
1568s	1545m	1565m	$\nu_{\text{C-C}}$	1028vs	1032s	1030m	$\nu_{\text{C-S}}$
		1525m			942w		2 δ (CNC)
	1502m	1504s				906m	2 δ (CSC)
1486w	1478s	1495s	$\nu_{\text{C-C}}$	750w		760w	δ (CCC)
1462w	1415w	1440s		680m	688m	685w	δ (CCC)
		1424s			650m	644w	
	1355w	1360w		450m		488w	δ (CCC)
1300w	1342s	1344m	β (CH)	342s	476vs	530s	δ (CNC)
1280w	1278m	1272m	β (CH)	250m		425w	
1245s	1262s	1230w	β (CH)	182s	230s	454vs	δ (CSC)

对比表 1 中的光谱数据可以发现,结构变形振动 δ_{CNC} 和 δ_{CSC} 喇曼峰随着吩噻嗪氧化数的增高向高波数发生了显著的位移。由母体到两种不同的氧化中间体, δ_{CNC} 峰从 342cm⁻¹ 分别高移到 476 和 530cm⁻¹, δ_{CSC} 峰从 182cm⁻¹ 分别高移到 230 和 454cm⁻¹。这一现象,反映出 CNC 和 CSC 骨架变形需要克服更大的势能。 δ_{CNC} 和 δ_{CSC} 振动峰频率随吩噻嗪逐步失去电子的大幅度高移,揭示吩噻嗪正离子中结构二面角逐渐变大,使环 C 和 N 原子间和环 C 和

S 原子间发生了更好的 π 轨道重迭。当氧化剂与吩噻嗪的当量比大于 2:1 时, 所生成的中间体的 δ_{CNC} 和 δ_{CSC} 振动峰又分别比自由基正离子的相应峰高移了 54 和 224 cm^{-1} , 此时产生的正离子中间体应该已变为平面结构。这进一步证实, 当氧化剂过量时, 吩噻嗪连续发生两步单电子氧化, 生成氧化态 2 的亚稳态正离子。失去两个电子后的吩噻嗪骨架 14 个原子的平行 p 轨道共有 14 个电子, 转变成平面共轭结构而具有较低的能量。

第一步单电子氧化后 δ_{CNC} 峰的高移最显著 ($476 - 342 = 134 \text{cm}^{-1}$), 表明环 C 与 N 原子间 π 轨道重迭增加较大, 失去的应是 N 原子的 p 电子; 第二步单电子氧化后 δ_{CSC} 峰的高移更显著 ($454 - 230 = 224 \text{cm}^{-1}$), 表明环 C 和 S 原子间 π 轨道重迭增加较大, 失去的第二个电子应是 S 的 p 电子。由表 1 还可以看出, 吩噻嗪变成氧化态 2 的正离子后, 环 C=C 伸缩振动频率范围 1650~1400 cm^{-1} 的喇曼峰数目明显地增多。这反映出在吩噻嗪骨架中两个原来相对独立的苯环体系已经被破坏, 完全失去了其局部六重轴对称性特征, 这与正离子中两个苯环与 N 和 S 杂原子形成更大的平面共轭体系是一致的。

吩噻嗪是吩噻嗪的 S 杂原子被同族 O 原子取代的结构类似物。当用溴作氧化剂在甲醇中氧化吩噻嗪时, 在可见光区内, 产生的自由基正离子在 505nm 引起强吸收带; 产生的氧化态 2 的正离子在 430nm 引起强吸收带。由于氧化体系荧光的干扰, 没有观测到吩噻嗪自由基正离子的 RR 光谱。表 2 列出的是用 457.5nm 光线激发的氧化态 2 的正离子的主要共振喇曼光谱峰。

比较表 2 中吩噻嗪母体和正离子的 RR 光谱数据可以看出, 失去两个电子的吩噻嗪骨架的振动结构变化明显地比吩噻嗪的变化小。这反映出吩噻嗪被氧化成正离子后其空间结构和原子间结合能的变化较小。晶体的 X 光衍射研究^[12]表明, 与沿 N—S 轴具有二面角的吩噻嗪分子不同, 吩噻嗪分子是平面结构。但是, 从表 2 可以发现, 吩噻嗪失去两个电子形成正离子后, 结构变形振动 δ_{CNC} 峰仍呈现明显高移, 从 396 cm^{-1} 移动到 498 cm^{-1} 。这表明由于高能级轨道中两个电子的失去, 吩噻嗪正离子骨架的整体共轭程度仍明显地增强。

表2 吩噻嗪二价正离子的 RR 光谱峰和振动归属

Table 2 RR bands of phenoxazine dications and their vibrational assignments

POZ (cm^{-1})	POZ ²⁺ (cm^{-1})	assignment	POZ (cm^{-1})	POZ ²⁺ (cm^{-1})	assignment
1630s	1622s		1152m	1140w	$\nu_{\text{C-N}}$
	1602m		1030vs	1024s	$\nu_{\text{C-O}}$
1585s	1574s	$\nu_{\text{C=C}}$	898w	930m	
1512m	1532m		732s	736s	$\delta(\text{CCC})$
1500m	1506s	$\nu_{\text{C=C}}$	665w		
1465w	1470m		590m	615s	
1402m	1404m		580m	588s	$\delta(\text{COC})$
1340m	1346s		528m	532w	$\delta(\text{CCC})$
1298w	1318m	$\beta(\text{CH})$	396s	498m	$\delta(\text{CNC})$
1258s	1220w	$\beta(\text{CH})$	280m	325w	
1192m	1185m	$\beta(\text{CH})$			

参 考 文 献

- [1] (a) Gordon, M., Craig, P.N., Zirkle, C.L., *Advan. Chem. Ser.*, 1964, 45, 140; (b) Azzaro, M., Cambon, A., Gouezo, F., Guedj, R., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1967, 1977.
- [2] Albery, W.J., Foulds, A.W., Hall, K.J., Hillman, A.R., Edgell, R.G., Orchard, A. F., *Nature*, 1979, 282, 793.
- [3] Shine, H.J., Mach, E.E., *J. Org. Chem.*, 1965, 30, 2130.
- [4] Muller Paulette, Buu-Hoi, N.P., Rips, R., *J. Org. Chem.*, 1959, 24, 37.
- [5] Clarke, D., Gilbert, B.C., Hanson, P., Kirk, C.M., *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2*, 1978, 1103.
- [6] Billon, J.P., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1960, 1784.
- [7] Kemp, T.J., Moore, P., Quick, G.R., *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2*, 1980, 291.
- [8] Kure, B., Morris, M.D., *Talanta*, 1976, 23, 398.
- [9] (a) Green, J.H.S., *Spectrochim. Acta, Part A*, 1968, 24, 1627; (b) Durnick, T. J., Wait, S.C., *J. Mol. Spectrosc.*, 1972, 42, 211.
- [10] Domelsmith, L.N., Munchousen, L.L., Houk, K.N., *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, 99, 6606.
- [11] McDowell, J.J.H., *Acta Crystallogr.*, 1976, B32, 5.
- [12] Hozoya, S., *Acta Crystallogr.*, 1963, 19, 319.

RESONANCE RAMAN SPECTRA OF INTERMEDIATES IN OXIDATION OF PHENOTHIAZINE AND PHENOXAZINE

Sun Kai Xu Guangzhi*

(National Laboratory for Structural Chemistry of Unstable
and Stable Species, Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

ABSTRACT

The resonance Raman spectra of phenothiazine radical cation, phenothiazine dication and phenoxazine dication have been recorded, which have been formed by chemical oxidation of their parent compounds with Br_2 or $\text{Pb}(\text{Ac})_4$. The bands of CNC and CSC skeletal deformations show the most enhancement and large positive shifts from the corresponding parent after one or two electrons are subtracted from phenothiazine. The number of bands in ring $\text{C}=\text{C}$ stretching frequency range are increased obviously in the spectrum of phenothiazine dication. The spectral data reveal that the degree of fold along the S—N axis vanishes and a greater aromatic resonance structure comes into being with the loss of two electrons in phenothiazine. The spectrum of phenoxazine dication is more similar to that of its parent, which shows that the loss of electrons in phenoxazine leads to less structural change compared with phenothiazine.

Keywords: Phenoxazine, Phenothiazine, Resonance Raman spectra