[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201511191

www.whxb.pku.edu.cn

瞬态吸收和共振拉曼光谱研究硝基对联苯氮宾、氮宾离子反应活性的影响

李亚芳² 程博文² 沈超² 郑旭明² 薛佳丹^{1,2,*} 杜勇^{3,*} 汤文建⁴⁽¹⁾浙江理工大学生态染整技术教育部工程研究中心, 杭州 310018; ⁽²⁾浙江理工大学化学系, 杭州 310018;⁽³⁾中国计量学院太赫兹技术与应用研究所, 杭州 310018; ⁽⁴⁾安徽医科大学药学院, 合肥 230032)

摘要: 利用光解芳基叠氮化合物得到单重态氮宾, 运用纳秒瞬态吸收光谱、瞬态共振拉曼光谱实验手段, 辅以密度泛函理论(DFT)计算, 研究了 4'-硝基-4-联苯氮宾在乙腈和水溶液中的光化学反应中间体。实验结果表明, 在非质子溶剂中, 4'-硝基-4-联苯氮宾发生系间窜越反应生成三线态氮宾; 在质子溶剂中, 单重态氮宾可被质子化产生氮宾离子。与 4-联苯氮宾和氮宾离子相比, 硝基对单重态氮宾系间窜越反应路径影响很小; 降低了氮宾离子与水及叠氮阴离子的反应活性, 却提高了其与鸟苷的反应活性。

关键词: 芳基叠氮; 氮宾; 氮宾离子; 瞬态吸收; 共振拉曼

中图分类号: O643

Investigation of the Influence of Nitro-Substitution on the Reaction of Biphenyl-Nitrene and Nitrenium Ion by Transient Absorption and Resonance Raman Spectroscopic Techniques

LI Ya-Fang² CHENG Bo-Wen² SHEN Chao² ZHENG Xu-Ming²XUE Jia-Dan^{1,2,*} DU Yong^{3,*} TANG Wen-Jian⁴⁽¹⁾Engineering Research Center for Eco-Dyeing & Finishing of Textiles, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, P. R. China; ⁽²⁾Department of Chemistry, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, P. R. China;⁽³⁾Centre for Terahertz Research, China Jiliang University, Hangzhou 310018, P. R. China;⁽⁴⁾School of Pharmacy, Anhui Medical University, Hefei 230032, P. R. China)

Abstract: Arylnitrenes and aryl nitrenium ions are both short-lived intermediates that are highly reactive. In this work, nanosecond transient absorption and transient resonance Raman spectroscopic measurements were used to detect and identify the intermediates generated from the singlet 4'-nitro-4-biphenylnitrene after photolysis of the corresponding aryl azide in acetonitrile and aqueous solution. Combined with the density functional theory (DFT) simulation results, the structural and electronic characteristics of the above experimental intermediates were specified. The spectral results indicate that in aprotic solvents (such as acetonitrile), the singlet 4'-nitro-4-biphenylnitrene undergoes intersystem crossing (ISC) to the triplet nitrene. In contrast, in a protic solvent (such as the mixed aqueous solution used in this work), the singlet 4'-nitro-4-biphenylnitrene can be protonated to produce the nitrenium ion. Compared with its un-substituted counterpart, the nitro substitution has little influence

Received: July 21, 2015; Revised: November 17, 2015; Published on Web: November 19, 2015.

*Corresponding authors. XUE Jia-Dan, Email: jennixue@126.com; Tel: +86-571-86843627. DU Yong, Email: yongdu@cjl.u.edu.cn; Tel: +86-571-86875618.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (21202032, 21205110), Science Foundation of Zhejiang Sci-Tech University, China (1206841-Y), Zhejiang Provincial Top Key Academic Discipline of Chemical Engineering and Technology, Zhejiang Sci-Tech University, China (YR2013009), and Zhejiang Provincial Natural Science Foundation, China (LY16B030008).

国家自然科学基金(21202032, 21205110), 浙江理工大学科研启动基金(1206841-Y), 浙江理工大学化学工程与技术浙江省重中之重(一级)学科开放基金(YR2013009)及浙江省自然科学基金(LY16B030008)资助项目

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

on the ISC reaction pathway of the singlet 4-biphenylnitrene. With regard to the un-substituted nitrenium ion, the nitro group decreases its reactivity towards water and azide anion, while accelerating its reaction rate towards 2'-deoxyguanosine based on the different quench reaction rates between the nitrenium ion and azide anion/2'-deoxyguanosine. These results provide rich structural and kinetic information about related aryl nitrenes and aryl nitrenium ions, providing insights into their photolysis mechanism(s) through electronic and vibrational spectroscopic techniques.

Key Words: Aryl azide; Nitrene; Nitrenium ion; Transient absorption; Resonance Raman

1 引言

芳基氮宾、氮宾离子均为具有高度活性的短时中间体。芳基氮宾在光亲和标记^{1,2}、光刻技术³、导电聚合物的形成⁴、有机合成、聚合物表面的共价修饰改性^{5,6}等方面具有广泛的应用。芳基氮宾离子是硝基多环芳烃、芳基胺类等含氮化学污染物在生物体内代谢的主要活性中间体, 研究发现其与DNA嘌呤碱基反应生成C8加合物是这些含氮污染物在生物体内致癌的主要原因⁷。

芳基氮宾和氮宾离子在实验室可以通过溶液中光解芳基叠氮产生⁸。以苯基叠氮(phenyl azide, PhN₃)为例, 光解芳基叠氮化合物的反应路径如示意图1所示: 叠氮在光照下很不稳定, 容易生成单重态开壳层氮宾(Ph¹N), Ph¹N在非质子溶液中可系间窜越生成三线态氮宾(Ph³N), 或发生环扩散反应经氮杂环丙烯(azirine)中间体生成烯酮亚胺(ketenimine)。Ph³N室温下不稳定, 聚合生成偶氮化合物; ketenimine可被二乙胺猝灭, 在没有猝灭剂时会发生聚合反应。研究^{8,9}表明, 系间窜越速率常数(k_{ISC})不随温度

变化, 而环扩散速率常数(k_R)是温度的函数, 符合Arrhenius方程 $\ln k = -E_a/TR + \ln A$ (其中, k 为速率常数, R 为摩尔气体常量, T 为热力学温度, E_a 为表观活化能, A 为指前因子)。在质子溶剂中, 单线态氮宾可被质子化生成氮宾离子^{7,10}, 如示意图1所示。多数氮宾离子可与NaN₃以扩散速率($\sim 10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$)进行反应。

光解对位苯基取代的4-联苯叠氮(4-biphenyl azide, BiPhN₃)产生单线态氮宾(BiPh¹N), 其具有很强的夺质子能力($\text{p}K_b = -2$)¹¹, 水溶液中即可产生氮宾离子(BiPhNH⁺)。BiPhNH⁺已被证实是香烟烟雾中的4-氨基联苯在生物体内代谢生成的具有致癌性的活性中间体¹²。激光闪光光解的研究⁷显示BiPhNH⁺与2'-脱氧鸟苷(2'-deoxyguanosine, dG)的反应速率 $k_{dG} = 2.0 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ 。值得注意的是, BiPhN₃的紫外-可见吸收光谱与2'-脱氧鸟苷的重合(图S1, Supporting Information), 故在泵浦-探测时间分辨光谱实验中, 无法保证反应发生在BiPhNH⁺与基态鸟苷。基于此, 我们试图利用硝基取代使叠氮化合物的紫外-可见吸收峰红移, 进而可以用芳基叠氮做先驱体, 用时间分辨吸收和拉曼光谱研究氮宾离子与DNA鸟苷的反应机理。

另一方面, 研究发现取代基对氮宾的系间窜跃速率常数 k_{ISC} 有显著影响, 而对环扩散的活化能 E_a 影响较小。比如无取代的单重态氮宾 Ph¹N 系间窜跃速率常数是 $k_{ISC} \approx 3.2 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$, F、Cl 等吸电子基团可以加速系间蹿跃速率¹³, 但效果不明显。强 π 给电子基团则能显著提高 k_{ISC} , 比如对位 -OCH₃ 取代的叠氮苯的 $k_{ISC} > 500 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$; 更强的给电子基团对系间窜越速率加速更明显, -N(CH₃)₂ 取代的 $k_{ISC} \approx 8300 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ 。这种显著的影响与氮宾分子内的电荷分布有关。强给电子基团使单重态开壳层氮宾分子的正负电荷中心分离, 呈现类似双自由基的结构, 可提高自旋轨道耦合常数进而可以大大提升系间窜越速率⁸。而与氮宾不同, 某些给电子基取代使氮宾离子与亲核试剂反应活

示意图1 光解苯基叠氮得到的单线态氮宾的光化学反应机理

Scheme 1 Photochemistry mechanism of singlet phenylnitrene upon photolysis of phenyl azide
dG: 2'-deoxyguanosine

性大大降低, 如McClelland等¹⁴研究发现对位甲基乙酰氨基取代的芳基氮宾离子与鸟苷反应的速率常数 $k_{\text{dg}} = 9.0 \times 10^6 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$, 而无取代的 PhNH^+ 与鸟苷反应的速率常数是 $k_{\text{dg}} = 2.0 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ 。合适的吸电子基团如卤素则能提高氮宾离子与亲核试剂如 NaN_3 反应的速率¹⁴。

以上这些已有的研究成果使我们对搞清楚4'-硝基-4-联苯叠氮(4'-Nitro-4-Biphenyl azide, NBiPhN₃)的光化学反应路径产生兴趣。本文运用纳秒瞬态吸收光谱实验和共振拉曼光谱手段, 研究了NBiPhN₃在乙腈和水溶液中的光化学反应; 辅以密度泛函理论计算, 指认实验中观测到的中间体。通过BiPhNH⁺和NBiPhNH⁺两种氮宾离子与亲核试剂的反应速率常数对比, 试图研究强吸电子取代基对氮宾离子反应活性的影响。

2 实验和理论模拟

2.1 实验试剂

4'-硝基-4-联苯胺, 99%, 上海百灵威公司。乙腈, 99.9%, 色谱纯, 美国TEDIA公司。二氯甲烷, 99%, 分析纯。浓盐酸, 99.5%, 分析纯。 NaNO_2 , 99%, 分析纯。乙醚, 99.5%, 分析纯。无水 MgSO_4 , 99.0%, 分析纯。

2.2 叠氮先驱体的合成

叠氮先驱体的合成按照文献¹⁵的方法进行。将2.1422 g (10 mmol) 4'-硝基-4-联苯胺溶于10 mL CH_2Cl_2 中, 置于0 °C的冰水浴中, 加入10 mL浓HCl, 再加入1.035 g (15 mmol) NaNO_2 的饱和水溶液, 搅拌1 h, 加入1.3 g (20 mmol) NaN_3 的饱和水溶液, 搅拌2 h。将反应溶液放入冰箱冷冻12 h, 用乙醚萃取, 取有机层用无水 MgSO_4 干燥, 过滤, 旋蒸除去溶剂, 得到棕黄色固体4'-硝基-4-联苯叠氮。

2.3 激光闪光光解实验

激光闪光光解实验所用仪器是LP-920激光闪光光解仪(Edinburgh Instruments, UK)。激发光(266, 355 nm)由Nd:YAG调Q激光器产生的三次和四次谐波提供, 探测光由450 W氙灯提供, 两束光垂直汇聚在1 cm的石英比色皿上。瞬态物种信号由Hamamatsu R928光电倍增管探测, 经阵列Czerny-Turner单色仪分光, 最终传输到电脑终端。

2.4 单光束高低能量共振拉曼光谱实验

单光束高低能量共振拉曼光谱实验采用的装

置与普通共振拉曼光谱实验的装置相同^{16,17}, 为自建仪器。Nd:YAG激光器(脉宽10 ns, 重复频率10 Hz)激发氢受激拉曼位移管产生所需波长(368.9 nm)的激光, 经聚焦的激光光束在流动样品上的直径为0.5 mm。单光束高低能量共振拉曼利用同一束激光引发样品的光化学反应和激发拉曼散射。低能量激光激发的拉曼光谱包含大部分基态物种的信号和少量的瞬态物种信号; 而用高能量激光获得的拉曼光谱含有较少的基态物种而大部分的瞬态物种信号。将高低能量获得的拉曼光谱相减所得的差谱即为此波长激光激发分子后0–10 ns的瞬态物种的共振拉曼光谱¹⁸。

2.5 理论模拟方法

三重态氮宾在B3LYP/6-31G(d)^{19,20}计算水平上进行构型优化和振动频率计算, 垂直跃迁运用含时密度泛函理论(TD-DFT)计算。氮宾离子在BPW91/cc-PVDZ^{21,22}计算水平上进行构型优化和振动频率计算, 垂直跃迁运用TD-DFT计算。本文所有量子化学计算均利用Gaussian 09W程序包²³完成。

3 结果与讨论

3.1 乙腈溶剂中的纳秒瞬态吸收光谱

图1a为乙腈溶液中激光($\lambda_{\text{exc}} = 266 \text{ nm}$)光解NBiPhN₃的10 ns瞬态吸收光谱。在380和500 nm附近出现了两个特征吸收峰。380 nm处的动力学过程如图1b和1c所示, 先有一个快速的衰减($\tau \approx 90 \text{ ns}$), 然后是强度缓慢的增加($\tau \approx 114 \mu\text{s}$)。这个动力学特性与乙腈溶液中光解BiPhN₃获得的350 nm处的动力学特性相同(图S2, Supporting Information)。Platz小组²⁴研究发现, 非质子溶剂中光解BiPhN₃的主要产物是由于系间窜越生成的三重态氮宾(BiPh³N)。因此我们用TD-DFT计算预测NBiPh³N的垂直跃迁能量和振子强度(f) (表S1, Supporting Information)。计算结果显示其最大跃迁在393 nm ($f = 0.458$), 如图1a中柱状图所示, 与实验结果吻合很好。此外, $\tau \approx 80\text{--}90 \text{ ns}$ 的寿命对于单重态氮宾来说太长⁸, 因此我们有理由把乙腈溶液中光解NBiPhN₃的10 ns瞬态吸收光谱归属为三重态氮宾NBiPh³N。实验过程中还发现激发光强度影响NBiPh³N的短时动力学, 光强越大衰减越快; 而对其长时动力学影响不大。因此推测三重态氮宾聚合的过程可能是两个三重态氮宾先通过弱相互作用形成复合物, 然后再成键形成偶氮化合物。

图1 (a)乙腈中266 nm光解NBiPh₃N在10 ns时的瞬态吸收光谱和计算的三重态氮宾NBiPh³N的振子强度; (b)乙腈中光解NBiPh₃N获得的380 nm处短时动力学过程; (c)乙腈中光解NBiPh₃N获得的380 nm处长时动力学过程

Fig.1 (a) Transient absorption spectrum obtained at 10 ns after 266 nm photolysis of NBiPh₃N in acetonitrile, and calculated oscillator strength for triplet nitrene NBiPh³N; (b) 380 nm kinetics at early time region by photolysis of NBiPh₃N in acetonitrile; (c) 380 nm kinetics at post time region by photolysis of NBiPh₃N in acetonitrile

3.2 乙腈溶剂中的瞬态共振拉曼光谱

为了进一步证实乙腈溶液中光解NBiPh₃N获得的瞬态物种的归属,我们做了其在乙腈中的单光束高低能量共振拉曼实验。将高低能量获得的共振拉曼光谱进行差谱,再扣除溶剂的特征峰,我们获得了光解NBiPh₃N后0–10 ns的瞬态物种的共振拉曼光谱,如图2b所示。结合UB3LYP/6-31G(d)计算的NBiPh³N拉曼光谱,对振动模进行指认,结果见图2和表1(更详细的NBiPh³N拉曼振动计算结果见表S2, Supporting Information)。实验和理论计算结果显示,1550–1580 cm⁻¹振动来源于苯环的C–C伸缩,在实验中可以很明显地观测到。这说明共振拉曼光谱中观测到的瞬态物种不可能是环扩散反应的中间体azirine或ketenimine。此外,实验的共振拉曼峰位与计算的三线态氮宾NBiPh³N的拉曼光谱峰平均偏差为11 cm⁻¹(15个振动频率),考虑到溶剂效应等影响,认为二者吻合较好。图2中实验与计算谱图中某些拉曼峰的强度差异是由于实验获得的拉曼光谱是共振增强的,而计算的是普通、非增强的拉曼光谱的原因。因此,乙腈溶液中光解NBiPh₃N产生瞬态物种应该是三重态氮宾,即单重态氮宾主要发生系间窜越反应。

3.3 水溶液中的纳秒瞬态吸收实验

在含有70%甲酸的乙腈溶液([H⁺] ≈ 0.057 mol·L⁻¹)中,光解(λ_{exc.} = 266 nm)NBiPh₃N获得的0 ns的瞬态吸收光谱如图3所示,与图1a中的三重态氮宾光谱不同,图3中440 nm处产生了很强的吸收峰,因此在酸性水溶液中单重态氮宾NBiPh³N发生了与乙腈溶液中不同的反应,有新物种生成。我们计算了(TD-DFT, BPW91/cc-PVDZ)单重态氮宾离

图2 (a)在UB3LYP/6-31G(d)水平下计算的三线态氮宾拉曼光谱; (b)NBiPh₃N在乙腈中368.9 nm激发波长下高低功率共振拉曼差谱

Fig.2 (a) Normal Raman spectrum for triplet nitrene NBiPh³N calculated at UB3LYP/6-31G(d) level; (b) transient resonance Raman spectrum excited by 368.9 nm laser with high power and low power

表1 三重态氮宾NBiPh³N实验和计算振动频率指认
Table 1 Comparison of experimental Raman frequencies to the calculated ones for the triplet nitrene NBiPh³N, and the vibration descriptions from computations

Mode	ν/cm^{-1}		
	Scaled ^a Calc. (Raman activity)	Expt.	Description
ν_9	1568(23)	1581	C—C str. ^b + N—O str.
ν_{10}	1567(5533)	1569	C—C str. + C—H bend
ν_{11}	1532(7251)	1550	C—C str. + C—H bend
ν_{13}	1473(272)	1454	C—H bend
ν_{15}	1427(83)	1418	C—H bend
ν_{16}	1396(93)	1400	C—C str. + C—H bend
ν_{18}	1331(7521)	1350	C—N—O str.
ν_{19}	1321(37)	1335	C—C str.
ν_{22}	1271(5420)	1272	C—C str. + C—N str. + C—H bend
ν_{24}	1244(57)	1243	C—C str. + C—H bend
ν_{25}	1191(658)	1190	C—H bend
ν_{26}	1161(1241)	1143	C—H bend
ν_{29}	1113(2271)	1104	C—C str. + C—H bend
ν_{55}	483 (166)	467	ring torsion
ν_{56}	466 (94)	494	ring torsion

^a scaled = $0.8838 \times \text{calculated frequencies} + 112.787$; ^b str. = stretching

子NBiPhNH⁺的垂直跃迁吸收能(表S3, Supporting Information)。计算结果显示, NBiPhNH⁺在439.6 nm处振子强度 $f = 0.5259$, 与实验结果吻合极好。因此图3中具有440 nm吸收峰的物种归属为氮宾离子NBiPhNH⁺。不含甲酸乙腈:水(3:7(V:V))溶液中440 nm处的动力学呈单指数衰减(图S3, Supporting Information), 且其衰减速率与NaN₃

图3 70%甲酸的乙腈溶液中($[\text{H}^+] = 0.057 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)光解NBiPhN₃在0 ns时的瞬态吸收光谱和BPW91/cc-PVDZ水平下计算的氮宾离子NBiPhNH⁺的振子强度
Fig.3 Transient absorption spectrum obtained at 0 ns after photolysis of NBiPhN₃ in 70% formic acid and acetonitrile mixed solvent ($[\text{H}^+] = 0.057 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), and calculated oscillator strength at BPW91/cc-PVDZ level for nitrenium ion NBiPhNH⁺

图4 乙腈:水(3:7(V:V))中氮宾离子NBiPhNH⁺衰减速率常数(k)与NaN₃浓度关系

Fig.4 Plots of decay rate constants (k) of nitrenium ion NBiPhNH⁺ and the concentration of NaN₃ record in acetonitrile: water (3:7(V:V)) solvent

(a) kinetics at 440 nm, (b) kinetics at 520 nm; $\lambda_{\text{exc.}} = 266 \text{ nm}$

浓度呈线性关系, 如图4a所示。线性拟合得到NBiPhNH⁺与NaN₃的二级反应速率常数 $k_{\text{az}} = 5.75 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ 。这一结果也证实了440 nm吸收峰是由NBiPhNH⁺产生的, 因为芳基氮宾离子一个显著特征是可以被NaN₃以接近扩散速率猝灭²⁵。类似的, 乙腈:水(3:7(V:V))溶液中监测520 nm处的动力学, 其也为单指数规律衰减(图S4, Supporting Information), 与NaN₃的二级反应速率常数是 $k_{\text{az}} = 5.29 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ (图4b)。这一结果与440 nm处动力学的规律吻合, 说明520 nm也是氮宾离子NBiPhNH⁺的特征吸收。

在瞬态吸收实验中还观察到了2'-脱氧鸟苷对NBiPhNH⁺的猝灭作用。在含有某浓度2'-脱氧鸟苷的乙腈:水(3:7(V:V))溶液中, 520 nm处获得的NBiPhNH⁺衰减动力学呈单指数衰减(图S5, Supporting Information)。拟合得到2'-脱氧鸟苷与NBiPhNH⁺的二级反应速率常数为 $k_{\text{dg}} = 3.58 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

图5 在乙腈:水(3:7(V:V))溶液中NBiPhNH⁺的衰减速率常数与2'-脱氧鸟苷(dG)浓度关系图

Fig.5 Plots of decay rate constant of nitrenium ion NBiPhNH⁺ and the concentration of 2'-deoxyguanosine (dG) in acetonitrile: water (3:7(V:V)) solution
 $\lambda_{\text{exc}} = 355 \text{ nm}$

L·s⁻¹ (图5)。

3.4 硝基对光解BiPhN₃光化学反应路径及中间体性质的影响

表2列出了硝基取代前后两种氮宾离子与NaN₃和2'-脱氧鸟苷的反应速率常数。值得注意的是, NBiPhNH⁺与水、NaN₃反应速率比无硝基取代的BiPhNH⁺速率常数降低了一半, 而与鸟苷反应的速率常数却是BiPhNH⁺的2倍。这表明硝基取代降低了BiPhNH⁺与水与N₃的反应活性, 却提高了与鸟苷的反应活性。BiPhNH⁺的正电荷并不是完全集中在氮宾离子的N上, 苯环的p-π共轭将正电荷分散到整个共轭体系中, 如示意图2所示的共振构型⁷都可能存在。因此苯环上邻位和对位的C反应活性都较强, 易与亲核物质反应。而硝基取代使靠近硝基氮的C上带有更多正电荷, 连接氮宾离子的苯环上电荷分布减少, 用自然键轨道(NBO)计算的两种离子的电荷分布见图S6 (Supporting Information), 因而与水和叠氮阴离子的反应活性降低。氮宾离子与鸟苷的反应机理虽然还未明确, 但时间分辨共振拉曼光谱实验中已观测到二者反应的中间体, 是由氮宾离子的N直接进

表2 氮宾离子与叠氮化钠和2'-脱氧鸟苷反应的速率常数
Table 2 Reaction rate constants for the nitreniums with azide anion and 2'-deoxyguanosine

Cation	NBiPhNH ⁺	BiPhNH ⁺
$10^{-6}k_w/\text{s}^{-1}$	1.91 ± 0.02	3.60 ± 0.08
$10^{-9}k_{N_3^-}/(\text{mol}^{-1} \times \text{L} \times \text{s}^{-1})$	5.28 ± 0.19	10.0 ± 0.10
$10^{-9}k_{\text{dG}}/(\text{mol}^{-1} \times \text{L} \times \text{s}^{-1})$	3.58 ± 0.18	1.96 ± 0.05^a

^aRef.7

示意图2 芳基氮宾离子的四种共振构型
Scheme 2 Four kinds of resonance structures of model aryl nitrenium ions

攻鸟苷的C8位产生²⁶⁻²⁸。因此不难理解氮宾离子N的电负性减小会提高氮宾离子对鸟苷的反应活性。

硝基取代对于单重态联苯氮宾反应影响很小。硝基取代前后的联苯氮宾都主要发生系间窜越的反应。这与Gritsan等^{13,29}的吸电子基团对 k_{ISC} 影响较小结论相符。此外, 在70%甲酸的乙腈溶液($[\text{H}^+] = 0.057 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)光解NBiPhN₃中可以看到较强的氮宾离子吸收峰, 在乙腈:水(3:7(V:V))溶液中, 只能看到微弱的氮宾离子吸收峰。对比BiPhN₃在少量水溶液中就可以看到较强的氮宾离子的吸收峰, 说明硝基取代使氮宾质子化能力降低。

4 结论

通过瞬态吸收光谱和瞬态共振拉曼光谱捕捉乙腈和水溶液中光解4'-硝基4-联苯叠氮(NBiPhN₃)产生的中间体, 辅以密度泛函理论计算对中间体进行指认。发现, 单重态氮宾主要发生系间窜越生成三重态氮宾; 在甲酸和水溶液中单重态氮宾可被质子化生成氮宾离子。叠氮化钠和2'-脱氧鸟苷的猝灭实验表明, 硝基取代降低了4-联苯氮宾离子对于水和叠氮阴离子的反应活性, 却提高了其与鸟苷的反应活性。这主要是由氮宾离子与叠氮阴离子和鸟苷的不同反应机理造成的。

Supporting Information: available free of charge via the internet at <http://www.whxb.pku.edu.cn>

References

- (1) Panov, M. S.; Voskresenska, V. D.; Ryazantsev, M. N.; Tarnovsky, A. N.; Wilson, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (51), 19167. doi: 10.1021/ja405637b
- (2) Voskresenska, V.; Marshall Wilson, R.; Panov, M.; Tarnovsky, A. N.; Krause, J. A.; Vyas, S.; Winter, A. H.; Hadad, C. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (32), 11535. doi: 10.1021/ja902224m
- (3) Breslow, D. S. Industrial Applications. In *Azides and Nitrenes*;

- Scriven, E. F. V. Ed.; Academic Press: New York, 1984; pp 491–521.
- (4) Meijer, E. W.; Nijhuis, S.; Van Vroonhoven, F. C. B. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110* (21), 7209. doi: 10.1021/ja00229a043
- (5) Niino, H.; Sato, T.; Yabe, A. *Appl. Phys. A* **1999**, *69* (6), 605. doi: 10.1007/s003390051039
- (6) Cai, S. X.; Glenn, D. J.; Keana, J. F. W. *J. Org. Chem.* **1992**, *57* (4), 1299. doi: 10.1021/jo00030a046
- (7) McClelland, R. A.; Gadosy, T. A.; Ren, D. *Can. J. Chem.* **1998**, *76* (10), 1327. doi: 10.1139/v98-187
- (8) Platz, M. S. Nitrene. In *Reactive Intermediate Chemistry*; Moss, R. A., Platz, M. S., Jones, M., Jr. Eds.; John Wiley & Sons: Hoboken, New Jersey, 2004; pp 501–559.
- (9) Gritsan, N. P.; Tigelaar, D.; Platz, M. S. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103* (23), 4465. doi: 10.1021/jp990004u
- (10) Ren, D.; McClelland, R. A. *Can. J. Chem.* **1998**, *76* (1), 78. doi: 10.1139/v97-204
- (11) McClelland, R. A.; Kahley, M. J.; Davidse, P. A.; Hadzialic, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118* (20), 4794. doi: 10.1021/ja954248d
- (12) Talaska, G.; Al-Juburi, A. Z. S. S.; Kadlubar, F. F. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1991**, *88* (12), 5350. doi: 10.1073/pnas.88.12.5350
- (13) Gritsan, N. P.; Gudmundsdottir, A. D.; Tigelaar, D.; Zhu, Z. D.; Karney, W. L.; Hadad, C. M.; Platz, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (9), 1951. doi: 10.1021/ja9944305
- (14) Ruane, P. H.; McClelland, R. A. *Can. J. Chem.* **2001**, *79* (12), 1875. doi: 10.1139/v01-178
- (15) Brown, B. R.; Yielding, L. W.; White, Jr. W. E.; *Mutat. Res.* **1980**, *70* (1), 17. doi: 10.1016/0027-5107(80)90054-8
- (16) Ouyang, B.; Xue, J. D.; Zheng, X. M.; Fang, W. H. *J. Chem. Phys.* **2014**, *140* (19), 194305. doi: 10.1063/1.4875807
- (17) Li, D.; Xue, J. D.; Zheng, X. M. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2014**, *30* (12), 2216. [李 丹, 薛佳丹, 郑旭明. 物理化学学报, **2014**, *30* (12), 2216.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201410221
- (18) Phillips, D. L.; Kwok, W. M.; Ma, C. An Introduction to Time-Resolved Resonance Raman Spectroscopy and Its Application to Reactive Intermediates. In *Reviews of Reactive Intermediate Chemistry*; Platz, M. S., Moss, R. A., Jones, M., Jr. Eds.; John Wiley & Sons: Hoboken, New Jersey, 2007; pp 123–182.
- (19) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98* (7), 5648. doi: 10.1063/1.464913
- (20) Schäfer, A.; Horn, H.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97* (4), 2571. doi: 10.1063/1.463096
- (21) Perdew, J. P.; Burke, K.; Wang, Y. *Phys. Rev. B* **1996**, *54* (23), 16533. doi: 10.1103/PhysRevB.54.16533
- (22) Dunning, T. H., Jr. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90* (2), 1007. doi: 10.1063/1.456153
- (23) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; et al. *Gaussian 09*, Version 7.0; Gaussian Inc.: Wallingford CT, 2009.
- (24) Tsao, M. L.; Gritsan, N.; James, T. R.; Platz, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (31), 9343. doi: 10.1021/ja0351591
- (25) McClelland, R. A.; Davidse, P. A.; Hadzialic, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117* (14), 4173. doi: 10.1021/ja00119a035
- (26) McClelland, R. A.; Ahmad, A.; Dicks, A. P.; Licence, V. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121* (14), 3303. doi: 10.1021/ja9836702
- (27) Chan, P. Y.; Kwok, W. M.; Lam, S. K.; Chiu, P.; Phillips, D. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (23), 8246. doi: 10.1021/ja0505651
- (28) Xue, J.; Chan, P. Y.; Du, Y.; Guo, Z.; Chung, C. W. Y.; Toy, P. H.; Phillips, D. L. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111* (44), 12676. doi: 10.1021/jp074778j
- (29) Gritsan, N. P.; Platz, M. S. *Chem. Rev.* **2006**, *106* (9), 3844. doi: 10.1021/cr040055+

瞬态吸收和共振拉曼光谱研究硝基对联苯氮宾、氮宾离子反应活性的影响

李亚芳² 程博文² 沈 超² 郑旭明² 薛佳丹^{1,2,*}
杜 勇^{3,*} 汤文建⁴

(¹ 浙江理工大学生态染整技术教育部工程研究中心, 杭州 310018; ² 浙江理工大学化学系, 杭州 310018;

³ 中国计量学院太赫兹技术与应用研究所, 杭州 310018; ⁴ 安徽医科大学药学院, 合肥 230032)

Investigation of the Influence of Nitro-Substitution on the Reaction of Biphenyl-Nitrene and Nitrenium Ion by Transient Absorption and Resonance Raman Spectroscopic Techniques

LI Ya-Fang² CHENG Bo-Wen² SHEN Chao² ZHENG Xu-Ming²
XUE Jia-Dan^{1,2,*} DU Yong^{3,*} TANG Wen-Jian⁴

(¹ Engineering Research Center for Eco-Dyeing & Finishing of Textiles, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, P. R. China; ² Department of Chemistry, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, P. R. China; ³ Centre for Terahertz Research, China Jiliang University, Hangzhou 310018, P. R. China;

⁴ School of Pharmacy, Anhui Medical University, Hefei 230032, P. R. China)

*Corresponding authors. XUE Jia-Dan, Email: jennixue@126.com; Tel: +86-571-86843627.

DU Yong, Email: yongdu@cjlu.edu.cn; Tel: +86-571-86875618.

图 S1 BiPhN₃, 2'-脱氧鸟苷(dG), NBiPhN₃ 在乙腈中的紫外-可见吸收光谱

Fig.S1 UV-Vis absorption spectra of BiPhN₃, 2'-deoxyguanosine (dG) and NBiPhN₃ in acetonitrile

图 S2 乙腈溶液中光解 BiPhN₃ 获得的 350 nm 处的动力学

Fig.S2 Kinetics at 350 nm, by photolysis of BiPhN₃ in acetonitrile solvent

图 S3 光解 NBiPhN₃ 在乙腈:水 3:7 (V:V) 溶液中含有不同浓度 NaN₃ 的 440 nm 处的动力学

Fig.S3 Kinetics at 440 nm, by photolysis of NBiPhN₃ under different concentration of NaN₃, in acetonitrile: water(3:7 (V : V)) solvent

图 S4 光解 NBiPhN₃ 在乙腈:水(3:7 (V:V))溶液中含有不同浓度 NaN₃ 的 520 nm 处的动力学

Fig.S4 Kinetics at 520 nm, by photolysis of NBiPhN₃ under different concentration of NaN₃, in acetonitrile:water (3:7 (V:V)) solvent

图 S5 光解 NBiPhN₃ 在乙腈:水(3:7 (V:V))溶液中含有不同浓度 2'-脱氧鸟苷(dG)

的 520 nm 处的动力学

Fig.S5 Kinetics at 520 nm, by photolysis of NBiPh₃N₃ under different concentration of 2'-deoxyguanosine (dG), in acetonitrile:water (3:7 (V:V)) solvent

图 S6 自然键轨道(NBO)计算的两种氮宾离子的电荷分布

Fig.S6 Natural Bond Orbital (NBO) analysis of the charge distribution for the two nitrenium ions

表 S1 在 B3LYP/6-31G(d)水平下计算三重态氮宾 NBiPh³N 的振子强度、波长

Table S1 B3LYP/6-31G(d) calculated oscillator strength and wavelength for triplet nitrene NBiPh³N

λ/nm	Oscillator strength
492.54	0.0270
431.83	0.0000
424.27	0.0068
392.81	0.4584
388.46	0.0212
371.51	0.0040
347.83	0.0008

331.52	0.0008
330.64	0.0004
327.63	0.0000
316.31	0.0052
311.53	0.0000
301.86	0.1427
299.00	0.0187
290.07	0.0893
288.81	0.0030
287.89	0.0020
287.74	0.0002

表 S2 详细的三重态氮宾 NBiPh³N 实验和计算振动频率指认

Table S2 Full comparison of Experimental Raman frequencies to the calculated ones for the triplet nitrene NBiPh³N, and the vibration descriptions from computations

Mode	ν/cm^{-1}		Description
	Scaled ^a Calc.	Expt.	
ν_1	2992(352)		
ν_2	2991 (108)		
ν_3	2968(575)		
ν_4	2967(109)		
ν_5	2963(24)		
ν_6	2962(66)		
ν_7	2951(218)		
ν_8	2950(32)		
ν_9	1568(23)	1581	C-C str. ^b . + N-O str.
ν_{10}	1567(5533)	1569	C-C str. + C-H bend
ν_{11}	1532(7251)	1550	C-C str. + C-H bend
ν_{12}	1514(7)		
ν_{13}	1473(272)	1454	C-H bend
ν_{14}	1460(0.9)		
ν_{15}	1427(83)	1418	C-H bend
ν_{16}	1396(93)	1400	C-C str. + C-H bend
ν_{17}	1390(8)		
ν_{18}	1331(7521)	1350	C-N-O str.
ν_{19}	1321(37)	1335	C-C str.
ν_0	1306(29)		

ν_{21}	1297(6)		
ν_{22}	1271(5420)	1272	C-C str. + C-N str + C-H bend
ν_{23}	1270(10)		
ν_{24}	1244(57)	1243	C-C str. + C-H bend
ν_{25}	1191(658)	1190	C-H bend
ν_{26}	1161(1241)	1143	C-H bend
ν_{27}	1125(2)		
ν_{28}	1119(4)		
ν_{29}	1113(2271)	1104	C-C str. + C-H bend
ν_{30}	1030(40)		
ν_{31}	1018(125)		
ν_2	992(8)		
ν_{33}	986(2)		
ν_{34}	985(12)		
ν_{35}	977(0.7)		
ν_{36}	975 (10)		
ν_{37}	891(0.7)		
ν_{38}	877(215)		N-O str. + ring deformation
ν_{39}	861(42)		
ν_{40}	852(306)		C-H bend (out)
ν_{41}	852(3)		
ν_{42}	834(134)		C-H bend (out)
ν_{43}	791(10)		
ν_{44}	769(8)		
ν_{45}	755(1)		
ν_{46}	734(0.8)		
ν_{47}	683(9)		
ν_{48}	667(24)		
ν_{49}	651(1)		
ν_{50}	597(6)		
ν_{51}	5591(5)		
ν_{52}	553(2)		
ν_{53}	511(6)		
ν_{54}	491(0.3)		
ν_{55}	483(166)	494	Ring torsion
ν_{56}	466 (94)	467	Ring torsion
ν_{57}	440(7)		
ν_{58}	409(9)		
ν_{59}	338(0.4)		

ν_{60}	322(11)
ν_{61}	300(2)
ν_{62}	236(0.4)
ν_{63}	184(6)
ν_{64}	180(79)
ν_{65}	156(19)
ν_{66}	154(4)

^aScaled=0.8838×calculated frequencies+112.787; ^bstr.=stretching

表 S3 在 BPW91/cc-PVDZ 水平下计算单线态氮宾离子 NBiPhNH⁺的振子强度、波长

Table S3 BPW91/cc-PVDZ calculated oscillator strength and wavelength for the singlet nitrenium ion (open-shell) NBiPhNH⁺

λ/nm	Oscillator strength
1024.59	0.0699
943.09	0.0002
716.11	0.0000
673.33	0.0005
631.59	0.0018
472.35	0.0240
439.60	0.5259
377.76	0.0051
350.49	0.0380
337.83	0.0002
312.74	0.0019
309.57	0.0014
306.77	0.1520
295.93	0.0045
286.75	0.0113
285.67	0.0078
283.67	0.0147
280.32	0.0009