

2-吡嗪腈的激发态结构动力学研究

邱朦朦, 薛佳丹, 王惠钢

(浙江理工大学理学院, 杭州 310018)

摘要:采用密度泛函理论计算获得了2-吡嗪腈(2-CP)在气相中的电子吸收光谱,通过实验获得了2-CP在水、甲醇、乙腈和环己烷中的紫外吸收光谱和共振拉曼光谱。在B3LYP/6-311+G(*d*, *p*)计算水平上,发现A-带和B-带的电子跃迁主体为 $\pi \rightarrow \pi^*$ 。A-带共振拉曼光谱指认为6个基频的振动模式及其泛频和组合频,其中 ν_{16} (N1/N4面内弯曲振动), ν_{14} (吡嗪环呼吸振动), ν_{10} (C2C7伸缩振动+C3H9面内弯曲振动)的基频、泛频和组合频对拉曼光谱强度的贡献最大。在B-带,2-CP的结构反应动力学主要沿着 ν_5 (C2C3/C5C6对称伸缩振动)和 ν_{14} (吡嗪环呼吸振动)反应坐标展开。A-带与B-带的主要贡献振动模的强度不同,结果表明,A-带与B-带的激发态反应动力学的结构存在差异。

关键词: 2-吡嗪腈; 紫外光谱; 电子跃迁; 共振拉曼光谱; 密度泛函理论; 光诱导反应动力学

中图分类号: O643.12 **文献标志码:** A

0 引言

吡嗪及烷基吡嗪等吡嗪衍生物是一种重要的化学中间体,同时也是合成食品香料、农用化学品、药品、抗静电剂、纺织物整理液等的重要原料及中间体^[1]。吡嗪类衍生物可以应用于咖啡香、肉香等具有特殊风味的食品添加剂^[2]。2-吡嗪腈(2-CP)是一种非常重要的化工产品,它还可以用作医药中间体,经过水解反应可以制备一线抗结核药物吡嗪酰胺等医药产品^[3-4]。它在药物化学、生物化学、催化化学和能源化学等^[5-7]的发展中起着重要的作用。

吡嗪是许多重要杂环化合物的母核,其衍生物的电子激发态在核酸UV光损伤中扮演着重要的角色。因此吡嗪及其衍生物的光物理化学性质,尤其是激发态结构动力学的研究成为大家关注的焦点。Guo^[8]通过对吡嗪、嘧啶分子之间的光物理和光化学异构化反应的研究,发现锥形交叉点CI(S_1/S_0)是一个关键的中间点,将CI(S_2/S_1)和过渡态TS连接起来。Su^[9]通过研究吡嗪的光致异构化过程,发现从吡嗪的第二激发态 $S_2(^1B_{2u}, \pi\pi^*)$ 开始,

在吡嗪和嘧啶的势能面之间经过一个锥形交叉通道,最后又回到嘧啶的基态势能面上。2-吡嗪腈作为吡嗪的衍生物,其振动光谱及激发态诱导反应动力学鲜有人关注。本文采用密度泛函理论计算方法^[10-11]研究2-CP的紫外吸收光谱、电子跃迁、振动光谱和共振拉曼光谱及其指认,为进一步研究2-CP及其相关物质的光诱导激发态反应动力学提供基础。

1 实验部分

1.1 实验药品及仪器

1.1.1 实验药品

2-吡嗪腈(2-cyanopyrazine),其分子式 $C_5H_6N_2$,相对分子质量94.12,优级纯,98%(北京百灵威科技有限公司);

环己烷(cyclohexane),其分子式 C_6H_{12} ,相对分子质量84.16,色谱纯,99.9%(Honeywell公司);

乙腈(acetonitrile),其分子式 CH_3CN ,相对分子质量41.01,色谱纯,99.9%(Fulltime公司);

甲醇(methanol),其分子式 CH_3OH ,相对分子质量32.04,色谱纯,99.9%(TEDIA公司);

高纯水(water),其分子式 H_2O ,相对分子质量 18.00,分析纯,99.0%(杭州娃哈哈集团有限公司)。

1.1.2 实验仪器

Varian Cary 50 CONC 紫外可见光谱仪(驭铭实业有限公司,中国),Nicolet Raman 960 FT-Raman 光谱仪(尼高力公司,美国),Nicolet Avatar370 FT-IR 光谱仪(尼高力公司,美国),共振拉曼光谱仪(自组装仪器)。

1.2 实验方法

用环己烷、乙腈、甲醇和水做溶剂,2-吡嗪腈的浓度根据不同的激发波长调整样品浓度,以便获得更强的共振拉曼信号。共振拉曼的实验方法见参考文献[12]。首先,根据紫外吸收光谱中不同的电子吸收带,选择合适的激发波长,所用激发波长由四倍频激光线及其 H_2 受激拉曼位移管获得。为保证样品不被激光照射所破坏,液样采用循环流动的方式。溶液放置于 150 mL 锥形瓶中,经导管在循环泵抽送下输送至喷嘴成液膜状流出,然后再经导管流回锥形瓶。将 120~180 s 搜集到的拉曼信号作为一次输出数据,将 20~35 次得到数据累计叠加后得到相应的共振拉曼光谱。采用改编后 origin3.5 软件扣减掉光谱中溶剂的拉曼峰,再用 origin5.0 扣除基线得到样品在该溶剂中的共振拉曼光谱。

1.3 理论计算

本文采用密度泛函理论方法,所有的量子化学计算均由 Gaussian 09W 程序包^[13]完成。在 B3LYP/6-311+G(d, p)计算水平下获得 2-吡嗪腈(2-CP)的几何结构优化及振动频率,在 B3LYP-TD/6-311+G(d, p)计算水平下获得 2-CP 的电子跃迁能。

2 结果与讨论

2.1 几何结构

2-吡嗪腈(2-CP)的几何结构如图 1 所示,在 B3LYP-TD/6-311+G(d, p)计算水平下,得到优化后的几何结构,其中,2-CP 主要是由离域的吡嗪环和氰基组成。从图中还可看到,2-CP 的结构高度对称,所有的原子位于同一平面内,而且只有一个对称面,经过计算后得到 2-CP 的几何结构属于 C_s 点群。

2.2 振动光谱分析

为了对共振拉曼光谱进行指认和激发态结构动力学研究,笔者在 B3LYP/6-311+G(d, p)水平下计算获得了 2-吡嗪腈的振动频率和对称信息,结合其振动频率的红外和拉曼活性与傅立叶拉曼光谱

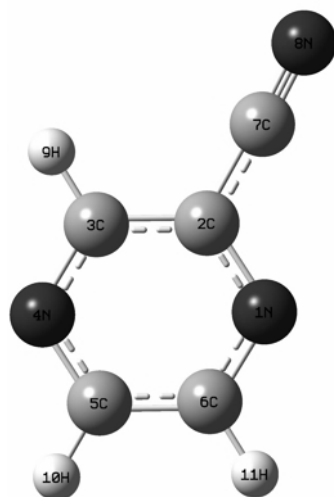


图1 2-吡嗪腈的几何结构

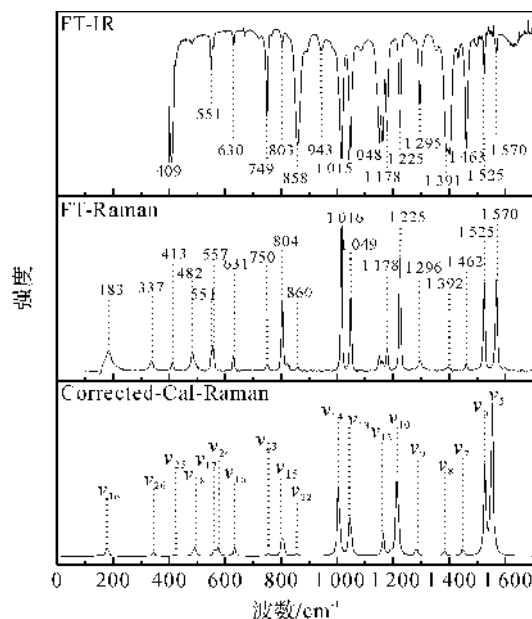


图2 2-CP 的 FT-IR、FT-Raman 以及校正后的计算拉曼光谱的对比

进行对比,结果如图 2 所示。再通过 GaussianView 软件对每个频率的振动情况观察,并对每个振动频率进行了指认。通过计算的拉曼频率和实验得到的傅立叶拉曼频率对比,进行了二次校正,发现计算值和理论值较一致。根据在 B3LYP/6-311+G(d, p)计算水平下的振动频率,并结合 FT-Raman、FT-IR 和共振拉曼光谱的实验值,对 2-CP 的振动光谱进行了详细指认,见表 1。从振动光谱结合计算的光谱指认来看,在 100~1700 cm^{-1} 范围内,可以观察到有 19 个拉曼活性模,可以很明显地发现在这 19 个拉曼活性模中属于 A' 的有 14 个;有 16 个红外活性模,其中在这 16 个红外活性模中属于 A' 的有 12 个。

表 1 在 B3LYP/6-311+G(*d*, *p*) 计算水平下 2-CP 的振动光谱指认

modes	Calc. / (cm ⁻¹)		Expt. / (cm ⁻¹)			Description	Assignment, PED/%
	<i>a</i>	<i>b</i>	FT-Raman In liquid	FT-IR	R. R ^c		
A'							
v ₁	3 180	3 069	3 060 s	3 063 m		C ₃ H ₉ stretch+C ₅ H ₁₀ / C ₆ H ₁₁ sym stretch	v _{C3H9} (26)+v _{C5H10} (36)+v _{C6H11} (36)
v ₂	3 175	3 064				C ₃ H ₉ stretch+C ₅ H ₁₀ / C ₆ H ₁₁ sym stretch	v _{C3H9} (61)+v _{C5H10} (17)+v _{C6H11} (20)
v ₃	3 163	3 053				C ₅ H ₁₀ /C ₆ H ₁₁ asym stretch	asym v _{C5H10} (47)+v _{C6H11} (46)
v ₄	2 346	2 268	2 241 vs	2 240 s		C ₂ C ₇ N ₈ asym stretch	asym v _{C2C7N8} (92)
v ₅	1 601	1 553	1 570 s	1 570 w	1 563 m	C ₂ C ₃ /C ₅ C ₆ sym stretch	sym v _{C2C3} (50)+v _{C5C6} (43)
v ₆	1 575	1 528	1 525 s	1 525 m	1 527 vw	N ₁ C ₂ /N ₄ C ₅ sym stretch	sym v _{N1C2} (38)+v _{N4C5} (57)
v ₇	1 493	1 449	1 462 vw	1 463 vs	1 442 s	C ₃ H ₉ /C ₅ H ₁₀ /C ₆ H ₁₁ in plane bend	δ _{C3H9} (27)+δ _{C5H10} (18)+δ _{C6H11} (37)
v ₈	1 425	1 384	1 392 vw	1 391 s	1 389 vw	C ₃ H ₉ /C ₅ H ₁₀ in plane bend	δ _{C3H9} (34)+δ _{C5H10} (43)
v ₉	1 320	1 283	1 296 w	1 295 s	1 288 w	C ₃ H ₉ /C ₆ H ₁₁ in plane bend	δ _{C3H9} (34)+δ _{C6H11} (45)
v ₁₀	1 249	1 215	1 225 s	1 225 s	1 222 s	C ₂ C ₇ stretch+C ₃ H ₉ in plane bend	v _{C2C7} (42)+δ _{C3H9} (31)
v ₁₁	1 224	1 191				C ₂ N ₁ C ₆ /C ₃ N ₄ C ₅ sym stretch	sym v _{C2N1C6} (45)+v _{C3N4C5} (47)
v ₁₂	1 196	1 164	1 178 m	1 178 m	1 157 m	C ₃ H ₉ /C ₅ H ₁₀ in plane bend	δ _{C3H9} (38)+δ _{C5H10} (52)
v ₁₃	1 074	1 047	1 049 s	1 048 s	1 046 s	C ₃ H ₉ /C ₅ H ₁₀ /C ₆ H ₁₁ in plane bend	δ _{C3H9} (21)+δ _{C5H10} (29)+δ _{C6H11} (39)
v ₁₄	1 031	1 006	1 016 s	1 015 vs	1 012 vs	ring deformation	ring deformation(94)
v ₁₅	822	805	804 s	803 w	804 s	ring deformation	ring deformation(97)
v ₁₆	644	634	631 m	630 w	628 vs	N ₁ /N ₄ in plane bend	δ _{N1} (47)+δ _{N4} (39)
v ₁₇	570	563	551 m	551 m	547 w	C ₂ C ₇ in plane bend	δ _{C2C7} (77)
v ₁₈	494	490	482 m			C ₂ C ₇ stretch	v _{C2C7} (71)
v ₁₉	171	180	182 m			C ₇ N ₈ in plane bend	δ _{C7N8} (90)
A''							
v ₂₀	1 000	976				C ₅ H ₁₀ /C ₆ H ₁₁ twist	γ _{C5H10} (46)+γ _{C6H11} (49)
v ₂₁	964	941		943 vw		C ₃ H ₉ out of plane bend + C ₅ H ₁₀ /C ₆ H ₁₁ wag	γ _{C3H9} (49)+γ _{C5H10} (14)+γ _{C6H11} (21)
v ₂₂	874	855	860 vw	858 s		C ₃ H ₉ out of plane bend + C ₅ H ₁₀ /C ₆ H ₁₁ wag	γ _{C3H9} (19)+γ _{C5H10} (23)+γ _{C6H11} (26)
v ₂₃	770	755	750 vw	749 s		C ₃ H ₉ /C ₅ H ₁₀ out of plane bend	γ _{C3H9} (38)+γ _{C5H10} (35)
v ₂₄	583	575	557 m			C ₂ C ₇ /C ₃ H ₉ /C ₆ H ₁₁ out of plane bend	γ _{C2C7} (42)+γ _{C3H9} (16)+γ _{C6H11} (24)
v ₂₅	424	423	413 w	409 s		ring butterfly	ring butterfly(98)
v ₂₆	341	343	337 w			C ₃ H ₉ /C ₇ out of plane bend +C ₅ H ₁₀ /C ₆ H ₁₁ twist	γ _{C3H9} (15)+γ _{C5H10} (24)+γ _{C6H11} (25)+γ _{C7} (22)
v ₂₇	138	148				C ₂ C ₇ /C ₃ H ₉ /C ₅ H ₁₀ out of plane bend	γ _{C2C7} (52)+γ _{C3H9} (17)+γ _{C5H10} (12)

注:*a*:用 B3LYP/6-311+G(*d*, *p*) 计算;*b*:校正值=15.50+0.9603×计算值;*c*:数据源自 266.0 nm 激发波长下,环己烷溶剂中的共振拉曼光谱;vs:最强峰;s:强峰;m:中等峰;w:弱峰;vw:最弱峰;v:伸缩振动;sym:对称;asym:反对称;δ:面内弯曲振动;γ:面外弯曲振动;PED:势能分布(>10%)。

2.3 电子光谱分析

图 3 是 2-吡嗪腈在水、甲醇、乙腈和环己烷溶液中的紫外吸收光谱,共振拉曼光谱实验所选的激发

波长如图中的箭头所示,它们分别是 217.8、228.7、239.5、252.7、266.0、273.9 nm 和 282.4 nm。由图 3 得出两个电子吸收带,分别是 230~290 nm 称之

为 A-带,230 nm 之前的吸收带称为 B-带。运用朗伯-比尔定律的数学表达式 $A=\epsilon \cdot b \cdot c$,计算获得

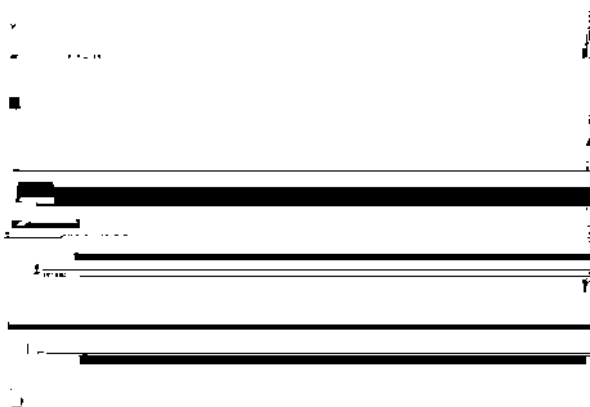


图 3 2-CP 在水、甲醇、乙腈和环己烷中的紫外光谱

表 2 B3LYP-TD/6-311+G(*d*, *p*)计算获得的 2-吡嗪腈的电子跃迁能(ΔE)和振子强度(*f*)

激发态	轨道(系数)	电子跃迁	电子跃迁能 ΔE		振子强度 <i>f</i>	
			计算值	实验值	计算值	实验值
S ₁	27→28(0.705 6)	$n_H \rightarrow \pi_L^*$	325 nm	3.82 eV	0.003 3	
S ₂	27→29(0.705 6)	$n_H \rightarrow \pi_{L+1}^*$	283 nm	4.39 eV	0.001 6	
	24→29(0.170 9)	$\pi_{H-3} \rightarrow \pi_{L+1}^*$				
S ₃	26→28(0.643 6)	$\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$	245 nm	5.07 eV	269 nm	0.170 4
	26→29(-0.190 8)	$\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+1}^*$				
S ₄	25→28(0.698 4)	$n_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$	231 nm	5.36 eV		0.000 0
	24→28(-0.249 5)	$\pi_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$				
S ₅	26→28(0.221 7)	$\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$	213 nm	5.81 eV	210 nm	0.161 5
	26→29(0.606 7)	$\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+1}^*$				

图 4 所示为 2-吡嗪腈的主要电子跃迁轨道。2-吡嗪腈所涉及的电子跃迁轨道 24、25、26、27、28、29,如图 4 所示,在 269 nm 附近的 A-吸收带所涉及的主要电子跃迁轨道是 24、26、28 和 29,根据休克尔法则,图中轨道 24(HOMO-3)和 26(HOMO-1)的主特征是吡嗪环的 π 成键,轨道 28(LUMO)和 29(LUMO+1)的主特征是吡嗪环的 π^* 反键,而轨道 25(HOMO-2)和 26(HOMO)的主特征是 n 轨道。将 2-吡嗪腈在 269 nm(A-带)附近的电子吸收(0.64(26→28 跃迁)

2-吡嗪腈在环己烷、乙腈、甲醇和水溶剂中跃迁 A-带的摩尔消光系数 ϵ 分别为 7 775. 0、8 363. 3、8 921. 8、10 266. 9 L/(mol · cm);跃迁 B-带的摩尔消光系数 ϵ 分别为 9 070. 3、10 133. 0、11 500. 5、11 888. 0 L/(mol · cm)。

表 2 是 B3LYP-TD/6-311+G(*d*, *p*)计算水平下获得的 2-吡嗪腈的电子跃迁能(ΔE)和振子强度(*f*)。表 2 计算结果显示,计算得出两个允许电子跃迁带 245 nm($f=0.170 4$)和 213 nm($f=0.161 5$),与其所对应的实验值 269 nm($f=0.111 1$)和 210 nm($f=0.178 0$)强吸收带基本相一致。在不同溶液中,其紫外吸收光谱的最大吸收峰较相似,所以不同溶剂对其 A-带和 B-带的电子跃迁没有较大影响。

指认为 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁。在 210 nm 附近的 B-吸收带所涉及的主要跃迁轨道是 26 和 29,其电子吸收(0.61(26→29 跃迁))也可以指认为 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁。由表 2 中轨道系数及振子强度数据可得,2-吡嗪腈在 269 nm 附近的 A-吸收带为 $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$ 跃迁,B-吸收带为 $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+1}^*$ 的跃迁。振子强度数据表明, $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$ 和 $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+1}^*$ 的跃迁是紫外吸收的主体。而暗态 $n_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$ 的跃迁对总振子强度来说可以忽略不计。对于 2-吡嗪腈激发态分子的初始电子运动来说,具有离域特征。

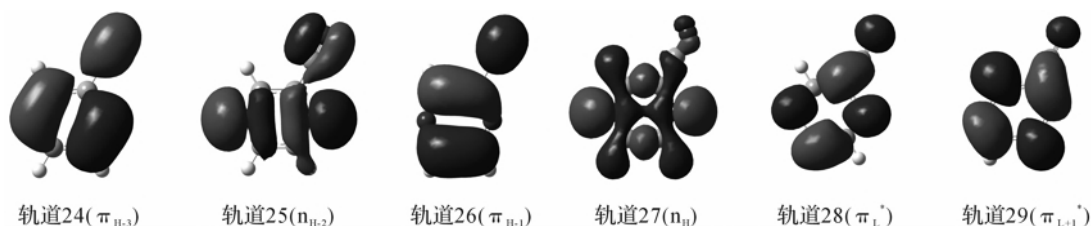


图 4 2-吡嗪腈的主要电子跃迁轨道

2.4 共振拉曼光谱分析

通过共振拉曼实验,选取相应的共振激发波长,对 2-吡嗪腈(2-CP)在不同溶剂中共振拉曼谱图进行了研究。图 5 是在 266.0 nm(最大吸收处)激发

波长下,2-CP 在水、甲醇、乙腈和环己烷溶剂中的共振拉曼光谱谱峰指认。图 5 对 2-CP 在环己烷溶剂中的共振拉曼光谱的基频及泛频进行了详细指认。从图 5 看出,A-带的共振拉曼光谱可被指认为 6 个

Franck-Condon 区域的活性振动模的基频。即 ν_{16} (628 cm^{-1})/N1/N4 面内弯曲振动, ν_{15} (804 cm^{-1})/吡嗪环的呼吸振动, ν_{14} ($1\ 012\text{ cm}^{-1}$)/吡嗪环的呼吸振动, ν_{13} ($1\ 046\text{ cm}^{-1}$)/C3H9/C5H10/C6H11 面内弯曲振动, ν_{10} ($1\ 222\text{ cm}^{-1}$)/C2C7 伸缩振动+C3H9 面内弯曲振动, ν_7 ($1\ 442\text{ cm}^{-1}$)/C3H9/C5H10/C6H11 面内弯曲振动。

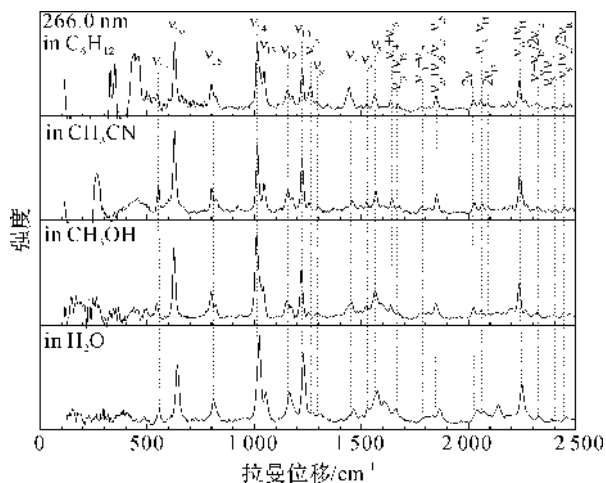


图5 在 266.0 nm 激发波长下, 2-CP 在环己烷、乙腈、甲醇和水溶剂中的共振拉曼光谱图

实验获取了在 B-带的 217.8 nm 激发波长下, 2-CP 在乙腈、甲醇和水中的共振拉曼光谱, 如图 6 所示, 并对其共振拉曼光谱的谱峰归属进行了指认。该共振拉曼光谱振动模主要体现了 B-带电子跃迁时的反应动力学信息。通过与 A-带的活性振动模对比, 发现基本一致, 但其共振拉曼光谱谱峰的相对强度有很大的区别。其中 ν_{12} 完全消失, 而振动模 ν_5 和 ν_{14} 在其拉曼谱峰中的贡献较大, ν_5 的强度最大, ν_{14} 次之, 这充分说明在 217.8 nm 激发波长下, 反映

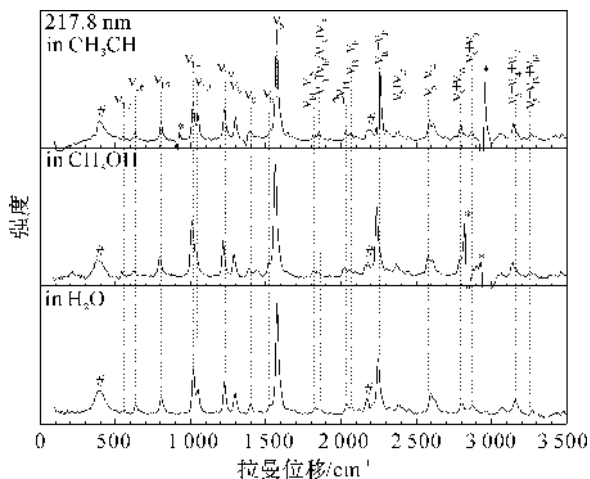


图6 在 217.8 nm 激发波长下, 2-CP 在乙腈、甲醇和水中的共振拉曼光谱指认($0\sim 3\ 500\text{ cm}^{-1}$)

了 2-CP 的 B-带激发态反应动力学的部分特征。 ν_5 (C2C3/C5C6 对称伸缩振动) 的相对强度在 B-带明显强于 A-带, 可能是由于高激发态的预共振增强效应所造成的。A-带与 B-带的主要贡献振动模不同, 表明 A-带与 B-带的激发态反应动力学结构存在着差异。在 B-带, 2-CP 的结构反应动力学主要沿着 ν_5 (C2C3/C5C6 对称伸缩振动)、 ν_{14} (吡嗪环呼吸振动) 反应坐标。

图 7 展示了 2-CP 的水溶液在 217.8、228.7、239.5、252.7、266.0、273.9 nm 和 282.4 nm 激发波长下的共振拉曼光谱指认。选择 282.4、273.9、266.0 nm 和 252.7 nm 作为 A-带的激发波长, 它所反映的是 A-带的电子跃迁信息, 选择 217.8 nm 作为 B-带的激发波长同时所反应的是 B-带的电子跃迁信息。而 239.5 nm 和 228.7 nm 作为检测可能的预共振从很高的激发态到 252.7 nm。通过图中的比较, 我们得知共振拉曼光谱在不同的激发波长下很相似, 但其中振动模的强度相差较大。最显著的是, A-带强度最大的振动模是 ν_{14} 和 ν_{10} , 而 B-带强度最大的振动模是 ν_5 。A-带中的 ν_7 、 ν_{10} 、 ν_{13} 、 ν_{14} 、 ν_{15} 和 ν_{16} 模的强度都较强, 而对于 B-带中只有 ν_5 和 ν_{14} 模的强度较强, 从活性模的强度及数量上我们可以得出 A-带结构动力学与 B-带结构动力学明显不同。

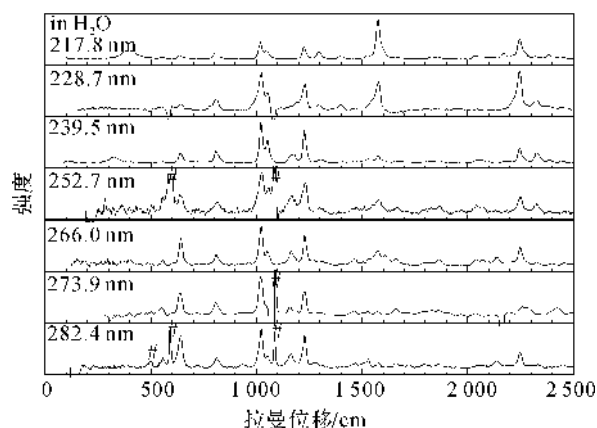


图7 2-CP 在水中不同波长下的共振拉曼光谱(光谱已做了强度校正和溶剂扣减, # 为激光线位置)

3 结论

采用密度泛函理论, 在 B3LYP/6-311+G(d, p) 计算水平下, 解释了 2-CP 的电子吸收光谱、振动光谱以及共振拉曼光谱, 得到如下结论:

a) 2-吡嗪腈(2-CP) 主要是由离域的吡嗪环和氰基组成。2-CP 的所有的原子位于同一平面内, 且只有一个对称面, 在 B3LYP-TD/6-311+G(d, p)

计算水平下得到 2-CP 的几何结构属于 C_s 点群;

b) 2-CP 的紫外吸收光谱图在非质子性溶剂(环己烷和乙腈)和质子性溶剂(水和甲醇)中,它们的谱带形状及最大吸收峰处无明显差异,这说明溶剂对其电子跃迁没有明显的影响,A-吸收带(269 nm)明态为 $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$ 和 $\pi_{H-3} \rightarrow \pi_{L+1}^*$ 跃迁,暗态为 $n_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$;B-吸收带(210 nm)为 $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$ 和 $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+1}^*$ 跃迁;

c) 2-CP 的 A-带结构反应动力学主要沿着 ν_{16} ($N1/N4$ 面内弯曲振动), ν_{14} (吡嗪环呼吸振动), ν_{10} ($C2C7$ 伸缩振动+ $C3H9$ 面内弯曲振动)反应坐标,B-带与 A-带的主要贡献振动模的强度不同,表明 A-带与 B-带的激发态反应动力学的结构存在差异。在 B-带,2-CP 的结构反应动力学主要沿着 ν_5 ($C2C3/C5C6$ 对称伸缩振动)、 ν_{14} (吡嗪环呼吸振动)反应坐标。

参考文献:

- [1] Anand R, Jyothi T M, Rao B S. A comparative study on the catalytic activity of ZnO modified zeolites in the synthesis of alkylpyrazines[J]. Applied Catalysis A: General, 2001, 208(1): 203-211.
- [2] 卫舒平, 张 华, 徐晓彬, 等. 吡嗪衍生物的天然存在及其在食用香精中的应用 [J]. 香料香精化妆品, 2000 (2): 25-31.
- [3] Subrahmanyam M, Kulkarni S J, Rao A V R. Catalyst preparation studies for the synthesis of 2-methylpyrazine [J]. Indian Journal of Chemical Technology, 1995, 2 (5): 237-240.
- [4] Opletalová V, Patel A, Boulton M, et al. 5-Alkyl-2-pyrazinecarboxamides, 5-alkyl-2-pyrazinecarbonitriles and 5-alkyl-2-acetylpyrazines as synthetic intermediates for anti-inflammatory agents[J]. Collection of Czechoslovak Chemical Communications, 1996, 61(7): 1093-1101.
- [5] Wieser M, Heinzmann K, Kiener A. Bioconversion of 2-cyanopyrazine to 5-hydroxypyrazine-2-carboxylic acid with Agrobacterium sp. DSM 6336[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 1997, 48(2): 174-176.
- [6] Srilakshmi C, Lingaiah N, Suryanarayana I, et al. In situ synthesis of ammonium salt of 12-molybdophosphoric acid on iron phosphate and the ammoxidation functionality of the catalyst in the transformation of 2-methylpyrazine to 2-cyanopyrazine[J]. Applied Catalysis A: General, 2005, 296(1): 54-62.
- [7] Fried L E, Manaa M R, Pagoria P F, et al. Design and synthesis of energetic materials 1[J]. Annual Review of Materials Research, 2001, 31(1): 291-321.
- [8] Guo J L, Liu C, Xie B B, et al. Vibronic coupling and excited-state reaction dynamics of pyrazine in 1 1B_{2u} ($1\pi\pi^*$) state by resonance Raman spectroscopy and CASSCF calculation[J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2012, 43(10): 1477-1486.
- [9] Su M D. CASSCF study on the photochemical transposition reactions of pyrazines[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2006, 110(30): 9420-9428.
- [10] Parr R G, Yang W. Density-functional Theory of Atoms and Molecules[M]. London: Oxford University press, 1989, 285-317.
- [11] Jones R O, Gunnarsson O. The density functional formalism, its applications and prospects[J]. Reviews of Modern Physics, 1989, 61(3): 689.
- [12] Wang L B, Zhang W, Shen S, et al. The excited state dynamics study of di-2-pyridylketone in the A-band and B-band absorptions by using resonance Raman spectroscopy, IR and UV-visible spectroscopy[J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2012, 43(10): 1465-1471.
- [13] Liu M X, Xie B B, Li M J, et al. A-band structural dynamics of thioanisole by resonance Raman spectroscopy[J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2013, 44 (3): 440-446.

Study on Structural Dynamics of 2-Cyanopyrazine in Excited State

QIU Meng-meng, XUE Jia-dan, WANG Hui-gang

(School of Science, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The electronic absorption spectrum of 2-cyanopyrazine (2-CP) in gaseous phase was gained through Density Functional Theory. The UV absorption spectrum and resonance Raman spectrum of 2-CP were obtained experimentally in water, methanol, acetonitrile and cyclohexane solvent respectively. Based on B3LYP/6-311+G (d, p) calculation, it is found that electronic transition subject of Band A and Band B is $\pi \rightarrow \pi^*$. Resonance Raman spectrum of Band A could be identified as vibration modes of 6 fundamental frequencies as well as their overtones and combined frequencies, where fundamental frequencies, overtones

and combined frequencies of ν_{16} (N1/N4 in-plane bending vibration), ν_{14} (pyrazine ring breathing vibration) and ν_{10} (C2C7 stretching vibration + C3H9 in-plane bending vibration) contribute mostly to Raman spectrum intensity. In Band B, structural reaction dynamics of 2-CP mainly spreads along reaction coordinates of ν_5 (C2C3/C5C6 symmetrical stretching vibration) and ν_{14} (pyrazine ring breathing vibration). The intensity of the main vibration models of Band A and Band B is different. The result shows that, the structures of reaction dynamics of Band A and Band B in excited state are different.

Key words: 2-cyanopyrazine; UV spectrum; electronic transition; resonance Raman spectrum; density functional theory; photoinduced state reaction dynamics

(责任编辑: 许惠儿)

(上接第 473 页)

Research of Isolation and Identification of *Bacillus Pumilus* and Its Culturing Conditions

KONG Gao-fei, JIN Min, ZHU Lian-lian, LIN Gao-qiang, LIU Xiao-chuan

(Bioengineering Institute, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: To implement harmless biological treatment of municipal waste penetrating fluid, this paper isolates, screens and identifies the specific strain and optimizes its optimal culturing conditions and culture medium components. The bacillus was isolated from waste penetrating fluid in municipal landfills. The target strain was identified through designing specific primers for PCR reaction. The bacterial cell presented rhabditiform and is Gram-positive. It was identified to be *bacillus pumilus*. Single factor experiment and orthogonal experiment were adopted to optimize the culture medium most suitable for bacterial strain. Optimized culture medium components include: corn starch 0.1%, yeast extract 1.0%, beef extract 0.3%, NaCl 0.5%, and $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.49%. Under such conditions, the OD_{320} of the strain after 10 h culture rises to 6.93 from 1.44. This lays a foundation for in-depth study and application of the strain.

Key words: waste penetrating fluid; *bacillus pumilus*; identification; optimization of culturing conditions

(责任编辑: 许惠儿)