分子内电荷转移化合物的光谱和光物理

汪鹏飞 吴世康*

(中国科学院感光研究所, 北京 100101)

关键词 双[(对-N,N-二甲基氨基)苄叉]环己酮 荧光探针 分子内电荷转移 激发态衰减过程

近年来, 分子内电荷转移化合物光物理行为的研究受到了广泛的注意^[1-4], 这是由于这类化合物分子的发光性能强烈地受其周围溶剂性质的影响。它们常被考虑作为研究溶剂-溶质间相互作用以及溶剂分子弛豫的有效探针化合物。Loutfy 等^[3]曾对被束缚的及未被束缚的 N,N-二甲基氨基苄叉二腈类化合物的光物理行为作过详细研究。指出它们的荧光量子产率和该类化合物分子的刚性以及和母体环境的粘度、温度及物理化学性质等密切相关, 它们极短的单重态寿命被认为是由于分子内 R₂N-基的内旋转以及分子内电子给体和受体基团间扭曲运动所造成的能量耗散所致。最近 Sahyun 等报导了双(对-N,N-二甲基氨基苄叉)丙酮的光谱及光物理行为, 认为这也是一种有效的光化学探针化合物。本工作除合成该化合物外, 还合成了另一种束缚型的类似结构化合物, 研究了它的光物理行为, 并对两者进行了比较研究。

1 实验

双(对-N,N-二甲基氨基苄叉)丙酮(I)和2,6-双(对-N,N-二甲基氨基苄叉)环己酮(II)均按 Olomucki 及 LeGall^[6]提出的方法制得。产物经四氢呋喃重结晶多次, 并经真空干燥后, 测得其熔点分别为 191—192°C 及 245—246°C (分解), 产物经元素分析及质谱鉴定证实结构无误。二者的结构式如下:

实验中所用各种溶剂除苯、甲醇为市售优级纯试剂未经处理外, 其余均按 Perrin 等^[7]提出的方法纯化处理后使用。样品的吸收光谱在 Hitachi 330 紫外-可见分光光度计上测得, 荧光光谱则在 Hitachi MPF-4 型荧光光谱仪上测定。

1990-12-20 收到初稿, 1991-05-04 收到修改稿。

2 结果与讨论

Devoe对化合物(I)已作过详细研究^[5], 本工作着重对化合物(II)进行考察, 图1中列出了化合物(II)在不同溶剂中的吸收光谱。

图1 化合物(II)在不同溶剂中的吸收光谱
Fig.1 The absorption spectra of compound(II) in different solvents.

—THF x-x-x acetonitrile --- benzene methyl alcohol 1,2-dichloroethane

图2 化合物(II)在不同溶剂中的归一化
荧光光谱, 浓度 $1 \times 10^{-5} M$

Fig.2 The emission spectra (normalized) of compound (II) in different solvents.

----benzene —THF 1,2-dichloroethane x-x-x acetonitrilemethyl alcohol

图中可见, 该化合物在不同极性溶剂中的吸收光谱变化不大, 吸收峰值位置基本处于 420nm 附近, 当以甲醇为溶剂时, 吸收峰位置移向长波 450nm 处。但从该化合物在不同溶剂中测得经归一化处理的荧光发射光谱(图 2)可以看到: 化合物(II)的荧光峰值位置随溶剂极性增大而有明显红移, 表明化合物(II)激发态存在着强烈的分子内电荷转移, 引起了分子严重极化。相反, 在基态条件下由于化合物(II)分子内电荷转移较弱, 其吸收光谱就不随溶剂的极性变化而明显变化。至于甲醇中发生的吸收峰位置移动, 显然和甲醇分子与化合物(II)间形成分子间氢键有关, 工作中还测定了化合物(II)在不同极性溶剂中的荧光量子产率 ϕ_f (以硫酸奎宁溶液为标准), 得到结果列于表 1。

表1 化合物(II)在不同溶剂中的 ϕ_f 值

Table 1 Values of ϕ_f of compound(II) in different solvents.

Solvent	$10^3 \phi_f$	Solvent	$10^3 \phi_f$
cyclohexane	0.23	ethyl acetate	2.13
benzene	0.75	acetone	4.42
toluene	1.19	acetonitrile	4.71
ethyl ether	2.10	methyl alcohol	1.19

由表 1 可以看出：除甲醇外，化合物(II)的荧光量子产率随溶剂极性增大而有明显增大。以 ϕ_f 对不同溶剂的 $(\epsilon - 1/\epsilon + 2)$ 值作图(ϵ 为溶剂的介电常数)，得图 3，可以看出其间存在着较好的线性关系，但这一现象和通常分子内电荷转移化合物荧光量子产率随溶剂极性增大而减小的规律不同^[8]。说明该化合物的非辐射衰减速率常数(κ_d)随溶剂极性增大而减小。已知化合物(I)至少存在着三种激发后生成的瞬态产物^[5]，即最低的 Franck-Condon 单重态、扭曲的单重态(或称幻影态 phantom state)(p 态)以及最低三重态，其中仅最低 F-C 单重态可发荧光。因此在极性溶剂中荧光量子产率的提高和形成第 2 及第 3 种瞬态产物的速率常数变化有关，这一现象和某些酮类化合物如香豆素^[9] 茚酮^[10] 等在不同溶剂中的 ϕ_f 变化有类似之处，显然和它们在不同溶剂内能级位置的变化有关，值得进一步探讨。

图 3 化合物(II)的荧光量子产率随溶剂极性的变化
Fig.3 The change of quantum yields of compound(II) with the solvent polarity.

1. cyclohexane 2. benzene
3. toluene 4. ether 5. ethyl acetate
6. acetone 7. acetonitrile

图 4 化合物(II)的最大荧光峰波数 $\bar{\nu}_{em}$ 随溶剂 $E_T(30)$ 值的变化

Fig.4 The change of the peak wave numbers in the fluorescence spectra of compound(II) with $E_T(30)$ values of solvents.

1. ether 2. benzene 3. 1,4-dioxane
4. THF 5. chloroform 6. dichloromethane 7. acetone 8. DMF 9. isopropyl alcohol 10. *n*-butanol 11. *n*-propyl alcohol 12. ethyl alcohol 13. methyl alcohol 14. ethylene glycol

关于溶剂诱导引起发射光谱位移的问题。我们以最大荧光峰位置的波数 $\bar{\nu}_{em}$ 对经验的 Dimorth^[11] 极性参数 $E_T(30)$ 值作图，(由于化合物(II)吸收光谱的峰值位置波长基本上不随溶剂而变。因此这里的 $\bar{\nu}_{em}$ 也可看作为相对的 stoke's 位移值)得到较好的线性关系，如图 4 所示。

由于醇类化合物(II)间存在着氢键相互作用，使荧光衰减过程中围绕着化合物(II)激发态的醇类化合物分子发生不完全的弛豫过程，使它与无氢键作用的溶剂有着明显不同的行为，因此在图 4 中可看到代表醇类化合物的另一组线性关系，利用溶剂诱导而得到的荧光发射峰值位移数据可通过标准步骤分析来估算化合物基态、激发态偶极矩大小的差值 $\Delta\mu$ 。经按 Kawski^[12] 等提出的方法可算出 $\Delta\mu = \mu_e - \mu_g = 7.7D$ 。即化合物(II)经激发后，其偶极矩较

其基态时的偶极矩增大7.7D。

图5列出了介质粘度对化合物(II)荧光强度的影响。不同粘度的介质是以不同比例的甲醇/甘油混合而组成,在不同比例条件下,上述体系粘度有很大变化(从几个厘泊到 10^4 厘泊),但介质的极性基本保持恒定,从图中可以看出:化合物(II)的荧光强度强烈地依赖于介质的粘度,表明分子内基团的内旋转及扭曲运动对激发态分子的非辐射衰减带来影响,由于内旋转和扭曲会因介质体系粘度的增大而受阻,从而使能量通过辐射途径而衰减的成份增大,于是提高了荧光强度,图中还可看到当介质体系粘度小于3cP时,相对荧光强度基本保持不变,说明在低于此粘度值的范围内分子的非辐射衰减由分子固有的内耗势垒大小所决定。

图5 化合物(II)荧光强度随介质粘度的变化
Fig.5 The changes in fluorescence intensity of compound(II) as a function of medium viscosity
The concentration of solution, $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

在比较化合物(I)和(II)时,可十分有趣地发现:化合物(I)比化合物(II)有较高的荧光量子产率,(I)的 ϕ_f 约为 10^{-2} 而(II)的 ϕ_f 仅为 10^{-3} 相差约一个数量级,如在乙酸乙酯中(II)的 ϕ_f 为0.0021,而(I)的 ϕ_f 为0.035,比较两者的结构可知:化合物(II)存在某种程度的束缚,由于环己酮结构的非平面性,可以认为:化合物(I)比化合物(II)有较好的平面结构,或(I)有较高的共轭程度,这可以从(I)的最大吸收峰值位置为435nm而(II)的仅为430nm得以证实(在乙腈中测得),我们对化合物(II)在某一给定溶剂(乙腈)中,从激发单重态(S_1)跃迁回到基态的辐射衰减按积分吸收光谱的方法计算寿命 τ_0 ^[13]如下式:

$$\tau_0 = \frac{1}{k_f} = \frac{3.47 \times 10^8}{\bar{\nu}_0^2} \left(\int \epsilon d\nu \right)^{-1}$$

式中 τ_0 为本征的辐射寿命, k_f 为辐射衰减速率常数, $\bar{\nu}_0$ 为最大吸收峰值处的波数, ϵ 为消光系数,由于荧光量子产率存在下列关系:

$$\phi_f = \frac{k_f}{k_f + k_d} \quad (1)$$

而荧光寿命 τ 则为

$$\tau = \frac{1}{k_f + k_d} \quad (2)$$

式(2)中 k_d 为非辐射衰减速率常数,于是可算出化合物(II)在乙腈中的 k_f 值和 k_d 值、及荧光寿命 τ ,将得到的结果和文献^[5]中列出的化合物(I)的 k_f , k_d 以及 τ 值进行比较,(见表2),可以看出:化合物(II)的非辐射衰减速率常数确比化合物(I)约大一个数量级。

表2 两种化合物(I)和(II)的 τ 、 k_f 、 k_d 值
Table 2 Values of τ , k_d , k_f of compounds (I) and (II)

compound	τ/ns	k_f/s^{-1}	k_d/s^{-1}
(I) ^[5]	0.7	4.8×10^8	1.0×10^9
(II)	0.03	1.5×10^8	3.2×10^{10}

如此,问题可归结为为什么(I)的 ϕ_f 值比(II)的大?本工作所研究的化合物(II)虽和化合物(I)相比有局部的受束,但束缚部分并未有效地影响分子的内旋转以及分子内电子给体部分与电子受体部分间发生的扭曲、因此(II)的束缚未能对该化合物荧光量子产率的增大作出积极贡献、相反由于结构中亚甲基的引入以及环己酮分子构象(船式、椅式等)的易变性,如甲苯^[14]($\phi_f = 0.14$)和叔丁苯($\phi_f = 0.032$)荧光量子效率的变化、说明分子内甲基数目的增加引起非辐射能量损耗的增大,可使化合物(II)的荧光量子产率降低,这说明分子内束缚位置的正确选定,对于改变该化合物分子受激后能量的衰减途径至关重要,对正确地控制受激分子的衰减途径也是十分重要的,虽然本工作所研究的化合物(II)的荧光量子效率较(I)为低,但仍不失为一良好的光化学探针材料。

参 考 文 献

- 1 Law K Y. *Polymer.*, 1984, 25:399
- 2 Loutfy R O, Teegarden D M. *Macromolecules*, 1983, 16:452
- 3 Loutfy R O. *Macromolecules*, 1981, 14:270
- 4 Law K Y, Loutfy R O. *Polymer.*, 1983, 24:439
- 5 Devoe R J, Sahyun M R Y, Schmidt E, Sadrai M, Serpone N, Sharma D K. *Can. J. Chem.*, 1989, 67:1565
- 6 Olomucki M, Legall J Y. *Bull Soc. Chim., Fr.*, 1978, 1467
- 7 Perrin D D, *et al.* Purification of Lab. Chemicals. Pergamon, 1980
- 8 Wu S K, Lu F M. New Trends in the Photochemistry of Polymers. Allen N S, Rabek J F. *Elsevier. Applied. Sci.*, 1985, 85
- 9 Kahlow M A, Kang T J, Barbara P F. *J. Chem. Phys.*, 1988, 88:2373
- 10 Andrews L J, Deroulede A, Linschitz H. *J. Phys. Chem.*, 1978, 82:2304
- 11 Reichardt C. *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.* 1979, 18:98
- 12 Kowski A. *Acta Phys., Polon*, 1966, 29:507
- 13 Ranby B, Rabek J F. Photodegradation, Photo-oxidation and Photostabilization of Polymers, London:Wiley, 1975, 20
- 14 Turro N J. Modern Molecular Photochemistry. Benjamin Cummings, 1978

THE SPECTRA AND PHOTOPHYSICS OF THE INTRAMOLECULAR CHARGE TRANSFER COMPOUND

Wang Pengfei

Wu Shikang*

(Institute of Photographic Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100101)

ABSTRACT

The photophysical behavior of titled compound has been studied. Results show that the fluorescence spectra and the fluorescence quantum yields depend strongly on the polarity and the viscosity of solvents. The rate constants of the radiation and radiationless decay processes of the excited compound were calculated. A comparative study has been carried out between compounds which possess binding and unbinding structures respectively.

Keywords: Bis(*p*-N,N-dimethylamino)benzylidene cyclohexanone, Fluorescence probe, Intramolecular charge transfer, Decay process of excited state