

## 硝基茚酮类化合物与芳香胺相互作用的 电子吸收光谱研究

李   檀

(复旦大学材料科学系, 上海)

基态电荷转移复合物(CTO)是许多有机化学反应和高分子聚合反应的中间物<sup>[1]</sup>, 其主要特征是在电子吸收光谱上出现新的吸收, 归之于电荷转移跃迁<sup>[2]</sup>.

对 CTO 的电子吸收光谱已有许多文献报道<sup>[3-5]</sup>. 本文研究不同结构的芳香胺和硝基茚酮形成的 CTO, 讨论结构和溶剂对其吸收光谱的影响.

### 实      验

本文所用苯胺(A)、*N*-甲基苯胺(NMA)、*N,N*-二甲基苯胺(DMA)、二苯胺(DPA)、三苯胺(TPA)、 $\alpha$ -氨基吡啶( $\alpha$ -AP)、4-*N,N*-二甲氨基吡啶(DMP)、2-硝基茚酮(NF)、2, 5-二硝基茚酮(DNF)、2, 4, 7-三硝基茚酮(TNF)和 2, 4, 5, 7-四硝基茚酮(TeNF)等均经减压蒸馏或重结晶处理, 物理常数符合文献值. 所用溶剂在测量波长范围内无干扰.

电子吸收光谱在日本岛津 UV-250 分光光度计上测定.

### 结 果 与 讨 论

**硝基茚酮上硝基数目的影响** 茚酮是弱的电子受体, 向其溶液中加入 DMA 时没有看到吸收光谱的变化, 表明没有发生基态电荷转移作用. 随着茚酮上吸电子的硝基取代基数目增加, 其受电子能力增强, 顺序为:  $NF < DNF < TNF < TeNF$ , 它们与 DMA 形成 CTO 的能力也增强. 对 NF 和 DNF, 可以产生吸收峰拖尾, 分别延伸到 550 和 600 nm. 对 TNF 和 TeNF, 在长波长处产生了独立的 CTO 新峰. 在四氢呋喃(THF)中分别测得 CTO 吸收峰位置在 465 和 490 nm.

利用 Benesi-Hildebrand 方程<sup>[3]</sup>可以计算 CTO 的平衡常数  $K$

$$1/O. D. = \{1/[(K\epsilon_c)b]\}(1/a) + 1/(\epsilon_c b)$$

式中 O. D. 为 CTO 的吸光度,  $\epsilon_c$  为 CTO 在测量波长的消光系数,  $a$  和  $b$  分别为 DMA 和硝基茚酮的浓度. 几种硝基茚酮与 DMA 体系的 Benesi-Hildebrand 图示于图 1. 对 NF 和 DNF, 直线分别交于纵坐标的负值或原点, 表明 CTO 的平衡常数为 0<sup>[3]</sup>. 这种 CTO 是接触电荷转移(CCT)型的<sup>[3, 6]</sup>. 对于 TNF-DMA 和 TeNF-DMA 体系, 从图中求出平衡常数分别为 0.85 和 1.0.

这些结果表明, 随茚酮上硝基数目增加, 它们与芳胺形成 CTO 能力增加, 吸收光谱从 CCT 型转变为出现 CTO 新峰, 且吸收峰红移, 平衡常数增大.

**芳胺结构的影响** 表1列出不同结构的芳胺与TNF、TeNF形成CTC的吸收峰和平衡常数。

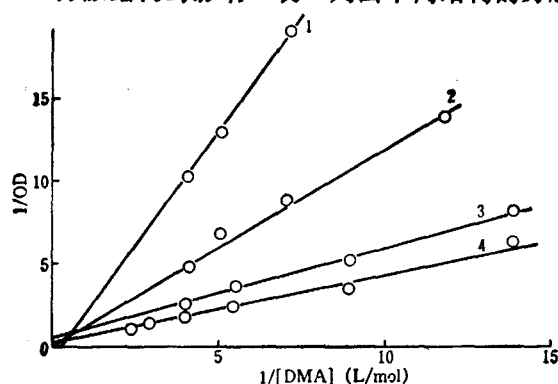


图1 硝基酚-DMA-THF体系的  
Benesi-Hildebrand图

硝基酚的浓度:  $2 \times 10^{-3}$  mol/L

1—NF, 2—DNF, 3—TNF, 4—TeNF

当苯胺的N原子上有烷基取代时,其给电子能力按下列顺序增强:  $A < NMA < DMA$ 。它们与TNF或TeNF形成的CTC吸收峰按此顺序红移,平衡常数也依次增大。

当苯胺N原子上的氢被苯环取代时,依A、DPA、TPA的顺序,与TNF或TeNF形成CTC的平衡常数变小。从这个结果我们认为,苯胺N原子的氢被苯环取代使电荷更加分散,与电子受体形成CTC能力降低,这与我们以前的结果一致<sup>[5]</sup>。三乙胺与TeNF形成的CTC最大

吸收在540 nm,比所用的几种芳胺波长都长,可能是由于其电子云更加定域在氮原子上,给电子能力更强之故。

表1 CTC的紫外吸收峰和平衡常数

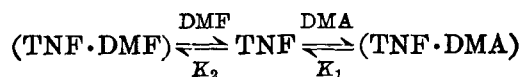
芳 胺	TNF( $C_6H_6$ 中)		TeNF(THF 中)	
	$\lambda_{max}(nm)$	K	$\lambda_{max}(nm)$	K
A	440 侧肩*	0.70	450	0.67
NMA	450	0.85	470	0.75
DMA	490	1.0	490	1.0
DPA	430 侧肩	0.30	440 侧肩	0.47
TPA	430 侧肩	0.17	435 侧肩	0.31
$\alpha$ -AP	450 侧肩	0.75	492	0.75
DMP	440 侧肩	0.60	440 侧肩	0.65

\* 明显出现侧肩时的波长

N原子所连的芳环是苯环还是吡啶环对芳胺给电子能力也有影响。DMP与DMA在结构上有吡啶环和苯环的差异,当它们与TeNF作用时,DMP只看到CTC侧肩,和DMA在490 nm处有CTC吸收峰相比,可以认为DMP是比DMA弱的电子给体。从表1的CTC平衡常数也可以得到同样结论。而 $\alpha$ -AP与A相比,其与TeNF形成的CTC吸收峰波长要长,平衡常数也大。芳环结构的这些影响有待继续研究。

**溶剂的影响** 表2列出DMA-TNF和DMA-TeNF在几种不同溶剂中形成CTC的吸收峰波长和平衡常数。随溶剂极性增大(介电常数 $\epsilon$ 值增大),CTC吸收峰蓝移。Kosower等<sup>[7,8]</sup>研究1-烷基吡啶正离子和碘负离子体系的电荷转移跃迁吸收光谱时也报道了类似结果,其原因是:(1)极性溶剂比非极性溶剂更有效地稳定基态CTC,使其能量较低;(2)CTC吸收光变为激发态时,偶极矢量变小且与原来方向垂直。聚集在其周围的极性溶剂分子在CTC吸收光瞬间偶极矩来不及变化,不利于这种跃迁。这就使在极性溶剂中跃迁能升高,吸收峰蓝移。

CTC平衡常数K与溶剂的给电子性质有关。在给电子性的溶剂二甲基甲酰胺(DMF)和THF(电子给予指数分别为30.9和20.0<sup>[9]</sup>)中,CTC平衡常数较小。这是因为给电子溶剂也会和硝基苄酮发生电荷转移作用,以TNF为例,体系中存在下述平衡:



由于  $K_2$  的存在, 不利于 TNF 与 DMA 形成 CTC 的平衡, 使其平衡常数降低。

在强给电子性溶剂 DMF 中, TeNF 与溶剂作用比 TNF 更强, 所以平衡常数下降更多。从表 2 看出, TeNF-DMA 的 CTC 平衡常数比 TNF-DMA 的还要低。

表 2 溶剂对 CTC 平衡常数和紫外吸收峰的影响

溶 剂	$\epsilon$	DMA-TNF		DMA-TeNF	
		$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$K$	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$K$
$\text{C}_6\text{H}_6$	2.3	490	1.0	510	1.1
THF	7.6	465	0.85	490	1.0
$\text{CH}_2=\text{CHCN}$	33	462	1.0	485	1.2
DMF	36.7	460	0.74	485	0.52
$\text{CH}_3\text{CN}$	37.5	460	1.3	482	1.4

本工作系国家自然科学基金和复旦科学基金资助的课题。

### 参 考 文 献

- [1] Shirota, Y.; Mikawa, H., *J. Macromol. Sci., [Part C] Rev. Macromol. Chem.*, **1977—1978**, C16, 129.
- [2] Mulliken, R. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1950**, 72, 600, 4493; **1952**, 74, 811.
- [3] Davis, K. M. C.; Famer, M. F., *J. Chem. Soc. (B)*, **1967**, 12, 28; **1968**, 13, 859.
- [4] Corker, G. A.; Calvin, M., *J. Chem. Phys.*, **1968**, 49, 5547.
- [5] 李 植, 曹维孝, 冯新德, 感光科学与光化学, **1983** (4), 25.
- [6] Bartrop, J. A.; Coyle, J. D., "Principles of Photochemistry", John Wiley and sons, New York, **1978**, p. 35.
- [7] Kosower, E. M.; Burbach, J. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1956**, 78, 5838.
- [8] Kosower, E. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, 80, 3253.
- [9] 潘祖仁主编, "高分子化学", 化学工业出版社, 北京, **1986**, 第 146 页。

## A Study on Absorption Spectra of Charge-Transfer Complexes between Nitro-Substituted Fluorenones and Aromatic Amines

Li Tong

(Department of Material Science, Fudan University, Shanghai)

### Abstract

The absorption spectra of the charge-transfer complexes (CTC) between aromatic amines as donors and nitrofluorenones as acceptors was studied. 1. While weak donor-acceptor pairs formed the absorption of contact charge-transfer (CCT) type, strong donor-acceptor pairs showed a new CTC peak. 2. The CTC peak showed a red-shift and the equilibrium constant was increased with the increase of the electron-donating or electron-accepting ability of the components. 3. In polar solvents the absorption peak of CTC appeared to move to shorter wavelengths and in electron-donating solvents the equilibrium constant would be decreased.