

# 萘基衍生物的光敏化瞬态吸收光谱

虞 群 叶建平 郭世英 寿涵森\*

(中国科学院感光化学研究所, 北京)

光敏化反应为当前日趋活跃的研究领域, 在探讨光敏化反应机理时, 经常涉及到分子受激发后的状态变化及能量传递等重要过程. 70 年代以来, 激光闪光光解技术已广泛地用于观测光化学反应中各种瞬态光谱及其变化的情况, 为研究和探讨反应机理提供了新的途径.

我们利用激光闪光光解技术对二苯甲酮光敏化一系列萘基烷烃衍生物的重态-三重态吸收光谱及它们之间的三重态能量传递进行了研究. 计算了三重态能量传递速率常数和传递效率, 二苯甲酮在不同体系中的三重态寿命, 探讨了分子结构对光敏化能量传递的影响.

## 实 验

二苯甲酮(BP)为化学纯试剂, 萘(NA)为分析纯试剂, 分别经两次重结晶. 萘基烷烃衍生物按 Chandross<sup>[1]</sup>所述方法合成. 1, 3-双(2'-萘基)丙烷(DNP), 乙酸-1, 3-双(2'-萘基)丙酯(DNPA), 乙酸-(2-萘基)甲酯(NMA)<sup>[2,3]</sup>, 粗产品经板层析分离, 通过红外、核磁等光谱验证. 吸收光谱在日立 340 型紫外-可见分光光度计上测定.

**瞬态吸收光谱** 利用毫微秒激光闪光光解装置测定. 仪器结构如图 1 所示:

激光光源为 Q 开关 Nd:YAG 激光器(DCR-2A “30”, 美国光谱物理公司), 激发波长 355 nm, 脉冲宽度(FWHM)4—5 ns, 激发能量 35 mJ. 检测光源为脉冲氙灯(XF-300, 日本日进电子工业株式会社), 两束光分别经光学透镜聚焦, 正交在样品池上. 样品的瞬态吸收变化经单色仪由光谱多道分析器(IRY-512, 美国普林斯顿仪器公司)接收和累加, 由时间延迟控制器控制需要的延迟时间, 数据经计算机根据 Beer 定律( $\lg \frac{I_0}{I} = \epsilon cl$ )运算处理, 得到样品的时间分辨瞬态吸收光谱.

样品在测试前均通入高纯氮气除氧 30 min.

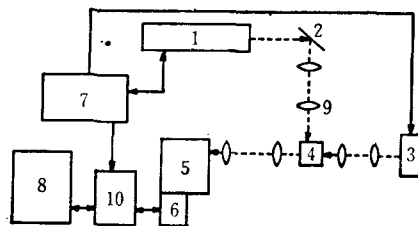


图 1 激光闪光光解装置图

1—Nd:YAG 激光器; 2—反射镜; 3—检测氙灯; 4—样品池; 5—单色仪; 6—光谱多道分析器; 7—时间延迟控制器; 8—微型计算机; 9—光学透镜; 10—光谱多道分析控制器

## 结 果 与 讨 论

根据许慧君等人对 DNP、DNPA 和 NMA 的研究<sup>[2-4]</sup>, 它们的紫外吸收光谱与萘相似(DNP,  $\lambda_{\max} = 277 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 9200 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ; DNPA,  $\lambda_{\max} = 277 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 10350 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ;

NMA,  $\lambda_{\max} = 276 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 5130 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), 均对大于  $330 \text{ nm}$  的光不产生吸收. 二苯甲酮的紫外吸收光谱表明, 在  $340 \text{ nm}$  左右有  $n-\pi^*$  跃迁吸收 ( $\epsilon_{355 \text{ nm}} \approx 80 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ).

**二苯甲酮和萘的瞬态吸收** 二苯甲酮由  $355 \text{ nm}$  的激光直接激发到单重态, 经系间窜跃 ( $\phi_{\text{ISC}} \approx 1.0$ ) 形成激发三重态, 其三重态-三重态 ( $T_1 \rightarrow T_n$ ) 吸收的时间分辨光谱见图 2, 最大  $T_1 \rightarrow T_n$  吸收 ( $\lambda_{\max}^T$ ) 在  $530 \text{ nm}$ . 由光谱数据可计算出二苯甲酮的三重态寿命  $\tau_T = 2.7 \mu\text{s}$ , 与文献报道相符<sup>[5-7]</sup>. 在二苯甲酮体系中加入萘, 从瞬态吸收光谱(图 3)可以看到, 二苯甲酮  $T_1 \rightarrow T_n$  吸收衰减的同时, 有新的吸收峰出现 ( $\lambda_{\max}^T = 420 \text{ nm}$ ), 根据 Porter 的研究<sup>[8]</sup>, 新产生的瞬态吸收峰是萘的  $T_1 \rightarrow T_n$  吸收, 说明该体系中存在萘的激发三重态分子.

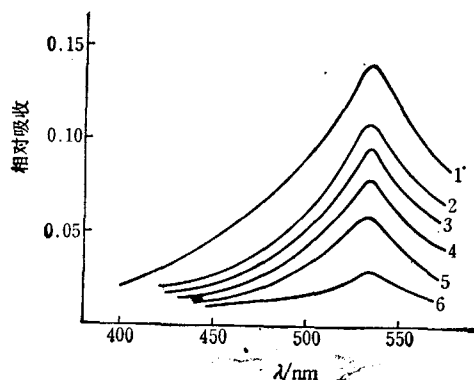


图 2 二苯甲酮瞬态吸收光谱

激发后: 1—50 ns; 2—100 ns; 3—200 ns;  
4—350 ns; 5—650 ns; 6—3400 ns.

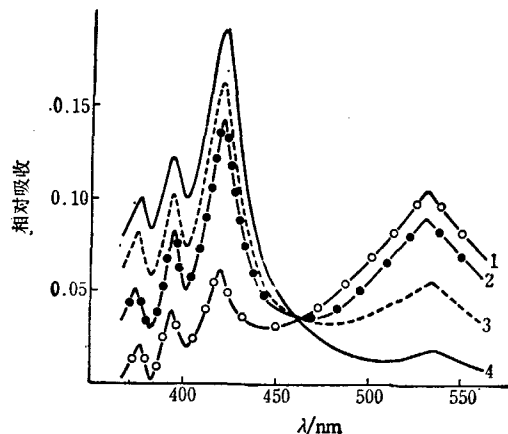


图 3 二苯甲酮-萘体系瞬态吸收光谱

激发后: 1—50 ns; 2—100 ns;  
3—200 ns; 4—350 ns.

从紫外吸收光谱知道,  $355 \text{ nm}$  的激光不能直接激发萘. 根据 Wigner 规则: 能量传递前后, 电子总自旋不会改变. 所以该体系中二苯甲酮激发三重态分子在与萘分子碰撞时, 把其能量传递给萘, 使之成为激发三重态分子. 该过程的三重态能量传递速率常数 ( $K_T$ ) 和效率 ( $f_T$ ) 可利用 (1)、(2) 式计算<sup>[9]</sup>, 结果列于表 1.

$$K_T = [(\tau_T)^{-1} - (\tau_T^0)^{-1}] / [A] \quad (1)$$

$$f_T = 1 - \tau_T / \tau_T^0 \quad (2)$$

式中  $\tau_T^0$  为无受体时, 给体三重态寿命;  $[A]$  为受体浓度;  $\tau_T$  为受体存在时, 给体三重态寿命.

**NMA 的瞬态吸收光谱** 同样, 观测二苯甲酮-NMA 体系的瞬态吸收光谱, 在光谱上有与萘  $T_1 \rightarrow T_n$  吸收相似的吸收峰 ( $\lambda_{\max}^T = 422 \text{ nm}$ ). 我们根据 NMA 分子结构、紫外吸收光谱和二苯甲酮-NMA 体系的瞬态吸收光谱分析认为: 二苯甲酮激发三重态分子可以向 NMA 分子传递其激发态能量, NMA 分子受电子轨道的能级分布影响, 只有萘环的电子可以接受能量跃迁到激发态, 由于取代基的影响, 它的激发态能级略有变化, 所以判断  $\lambda_{\max}^T = 422 \text{ nm}$  的吸收峰为 NMA 激发三重态分子的  $T_1 \rightarrow T_n$  吸收. 该体系中能量传递常数见表 1.

**DNP 和 DNPA 的瞬态吸收光谱** 在观测二苯甲酮-DNP 体系的瞬态吸收光谱(图 4)时发现, 光谱上出现与萘相似, 但明显红移的瞬态吸收峰 ( $\lambda_{\max}^T = 430 \text{ nm}$ ). 从 DNP 的荧光性质的研究中知道<sup>[9-11]</sup>, DNP 分子的两个萘环电子云相互作用, 它可以影响电子轨道的能级分布, Okajima 等人对它磷光的研究证明<sup>[12]</sup>, DNP 的最低三重态能级低于萘的最低三重态能

表1 二苯甲酮三重态能量传递常数  
(二苯甲酮,  $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 苯溶液)

受体	受体分子浓度 ( $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )	二苯甲酮三重态寿命 (ns)	$K_T$ ( $10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$f_T$
NA	$1.0 \times 10^{-3}$	170	5.5	0.94
	$2.0 \times 10^{-3}$	90	5.4	0.97
NMA	$1.0 \times 10^{-3}$	240	3.8	0.91
	$2.0 \times 10^{-3}$	120	4.0	0.95
DNP	$1.0 \times 10^{-3}$	130	7.3	0.95
	$2.0 \times 10^{-3}$	70	7.0	0.97
DNPA	$1.0 \times 10^{-3}$	160	5.9	0.94
	$2.0 \times 10^{-3}$	81	6.0	0.97

级(DNP,  $E_T = 247 \text{ kJ/mol}$ ; NA,  $E_T = 255 \text{ kJ/mol}$ ), 结合 DNP 的紫外光谱, 可以认为该瞬态吸收峰 ( $\lambda_{\text{max}}^T = 430 \text{ nm}$ ) 是 DNP 的  $T_1 \rightarrow T_n$  吸收. 在二苯甲酮-DNPA 体系中同样产生相似的 DNPA 的  $T_1 \rightarrow T_n$  瞬态吸收 ( $\lambda_{\text{max}}^T = 430 \text{ nm}$ ).

在结构上, DNP 和 DNPA 分子都含有两个萘环, 根据前述的分析, 只有萘环才能接受二苯甲酮激发三重态分子的能量, 这样它们与激发的二苯甲酮分子碰撞时, 在相同分子浓度下可以有较多的机会进行能量传递, 虽然它们的三重态能级低于萘的三重态能级, 但仍表现出较高的能量传递速率(表1). 依据上述分析, 按式(1)、(2)以溶液中相同萘环浓度, 重新计算以上能量传递常数, 数据见表2, 它们完全符合能量传递规律.

比较表2中 DNP 和 DNPA、NA 和 NMA 的数据发现, 取代基对 DNPA 和 NMA 的最低三重态能级的影响不是很大, 但对其能量传递速率有较大影响. 通常认为, 溶液中三重态能量传递

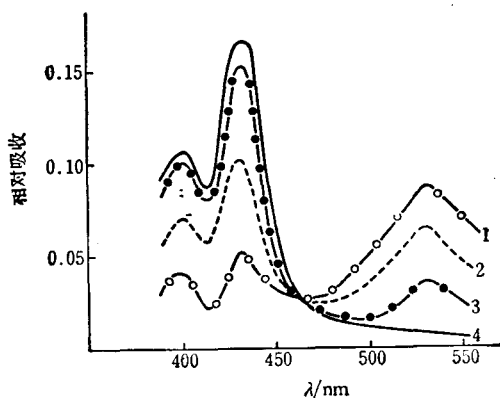


图4 二苯甲酮-DNPA 体系的瞬态吸收光谱

激发后: 1—50 ns; 2—100 ns; 3—200 ns;  
4—350 ns.

表2 二苯甲酮三重态能量传递常数  
(二苯甲酮  $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 苯溶液)

受体	NA	NMA	DNP	DNPA
受体最低三重态能级 ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	255	253	247	246
受体分子浓度 ( $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )	2.0	2.0	1.0	1.0
受体萘环浓度 ( $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )	2.0	2.0	2.0	2.0
二苯甲酮三重态寿命 (ns)	90	120	130	160
$K_T$ ( $10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )	5.4	4.0	3.7	2.9
$f_T$	0.97	0.96	0.95	0.94

是通过碰撞进行,分子在溶液中的扩散过程可影响到分子之间的碰撞,在我们研究的体系,分子在苯溶液中( $\eta^{20}=0.65\text{cp}$ )的扩散速度常数( $K_{\text{diff}}$ )在 $10^{10}\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 以上,大于表1和表2的能量传递速率,因此 $K_{\text{diff}}$ 对所研究的三重态能量传递影响不大,它们之间的能量传递速率变化由受体的分子性质、结构的差异所造成.这说明三重态能量传递速率一方面受到给体分子与受体分子之间三重态能级差的影响;另一方面受取代基的空间位阻作用,它造成二苯甲酮分子与萘环间直接的有效碰撞降低,所以表现出DNPA、NMA的能量传递速率有明显的降低.

感谢许慧君、周庆复同志提供了大量帮助和有关的样品.

### 参 考 文 献

- [1] Chandross, E. A.; Dempster, C. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, *92*, 3586.
- [2] 许慧君,姚绍明,沈淑引,杨紫萱,张化,周庆复,马光军,化学学报, **1982**, *40*, 803.
- [3] 许慧君,寿涵森,沈淑引,周庆复,化学学报 **1984**, *42*, 277.
- [4] Vandendriessche, J.; Collart, P.; De Schryve, F. C.; Zhou Q-F.; Xu H-J., *Macromolecules*, **1985**, *18*, 2321.
- [5] Kuhlmann, R.; Schnabel, W., *J. Photochem.*, **1977**, *7*, 287.
- [6] Wilknsn, F.; Garner, A., *Photochem. & Photobiol.*, **1978**, *27*, 659.
- [7] Shizuka, H.; Obuchi, H., *J. Phys. Chem.*, **1982**, *86*, 1279.
- [8] Porter, G.; Windsor, M. W., *Proc. Roy. Soc. (London)*, **1988**, *4245*, 233.
- [9] Klein, R.; Tatischeff, I.; Bazin, M.; Santus, R., *J. Phys. Chem.*, **1981**, *85*, 670.
- [10] Okajima, S.; Subudhi, P. C.; Lim, F. C., *J. chem. Phys.*, **1977**, *67*, 4612.

## Study on Photosensitized Triplet-Triplet Absorption of Naphthylalkanes

Yu Qun Ye Jian-Ping Guo Shi-Ying Shou Han-Sen\*

(Institute of Photographic Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

### Abstract

The photosensitized triplet behaviours of benzophenone (BP) and energy transfer from BP to naphthylalkanes (1, 3-di(2-naphthyl) propane, DNP, 1, 3-di (2'-naphthyl) propyl-acetate, DNPA, (2-naphthyl) methyl acetate, NMA) was studied by nanosecond laser flash photolysis in benzene solution.

After deoxygenation, the BP solution is excited with 355nm laser pulse, its  $T_1 \rightarrow T_n$  absorption band appeared around 530nm with a decay time (triplet lifetime) of about 2.7 $\mu$ s. None of the three naphthylalkanes can be excited with the 355nm laser light directly. After BP is added, besides  $T_1 \rightarrow T_n$  absorption band of BP, the new  $T_1 \rightarrow T_n$  absorption bands of naphthyl-alkanes appear between 400nm to 440nm; the absorption maxima appear at 430nm (DNP), 430nm (DNPA), and 422nm (NMA) respectively. The  $T_1 \rightarrow T_n$  absorption of naphthylalkanes increased following the quenching of the  $T_1 \rightarrow T_n$  absorption of BP and the triplet lifetime of BP is decreased dramatically. In these photosensitized process, the triplet energy transfer efficiency ( $f_T$ ) and transfer constant ( $K_T$ ) had been calculated (Table 1 and Table 2 of the Chinese text).

Compared with the  $T_1 \rightarrow T_n$  absorption of naphthalene (about 420nm) and the UV spectrum, it was found that the  $T_1 \rightarrow T_n$  absorption bands and the UV spectra of naphthylalkanes are similar to that of naphthalene and are red shifted. We believe that the electron of the naphthalene ring can be excited to the triplet state only, after they received the energy from BP. In addition, the molecular structure also affect the energy levels of the excited state. Thus the acetoxy group in DNPA or NMA showed steric hindrance effect on the molecular collision. It may decrease the energy transfer rate and efficiency.