

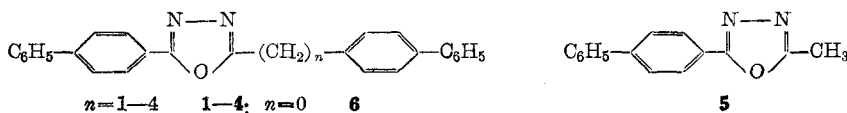
2-(ω -联苯基多亚甲基)-5-联苯基-1, 3, 4-噁二唑的荧光光谱研究

周一民* 王审秀 高振衡

(南开大学化学系, 天津)

本文测定了双荧光团化合物 2-(ω -联苯基多亚甲基)-5-联苯基-1, 3, 4-噁二唑及其模型化合物 2-甲基-5-联苯基-1, 3, 4-噁二唑和 2, 5-二联苯基-1, 3, 4-噁二唑的荧光光谱. 对分子内、分子间激基缔合物和激基复合物的形成进行了研究, 并对分子构型与形成分子内激基复合物之间关系作了初步探讨. 从实验结果得到, 亚甲基桥链的碳数为奇数时容易形成分子内激基复合物.

继 2-(ω -联苯基多亚甲基)-5-联苯基-1, 3-噁唑化合物的合成及光性能研究^[1]之后, 我们又合成了 2-(ω -联苯基多亚甲基)-5-联苯基-1, 3, 4-噁二唑^[2] (**1—4**) 及其模型化合物 2-甲基-5-联苯基-1, 3, 4-噁二唑 (**5**) 和 2, 5-二联苯基-1, 3, 4-噁二唑 (**6**)



在测定这系列化合物浓度效应时, 通过紫外光谱及在不同浓度的(包括固体)荧光发射光谱的测定, 研究了分别形成分子内和分子间激基缔合物和激基复合物的现象, 初步探讨了分子内和分子间激基缔合物及激基复合物形成的条件, 机理以及与分子构型之间的关系.

实 验

仪器 Beckman DU-8B 型紫外可见分光光度计和日立 PMF-4 型荧光分光光度计. 溶剂为二氧六环.

荧光光谱的测定

1. 测定了 **1—4** 在二氧六环溶液中的荧光光谱(图 1). 根据 Förster 的观点, 荧光强度随

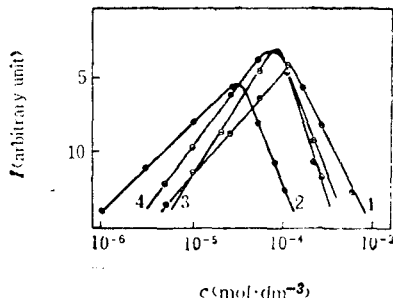


图 1 **1—4** 的荧光强度随浓度的变化曲线
激发波长: **1—315 nm**; **2—290 nm**; **3—315 nm**; **4—310 nm**.

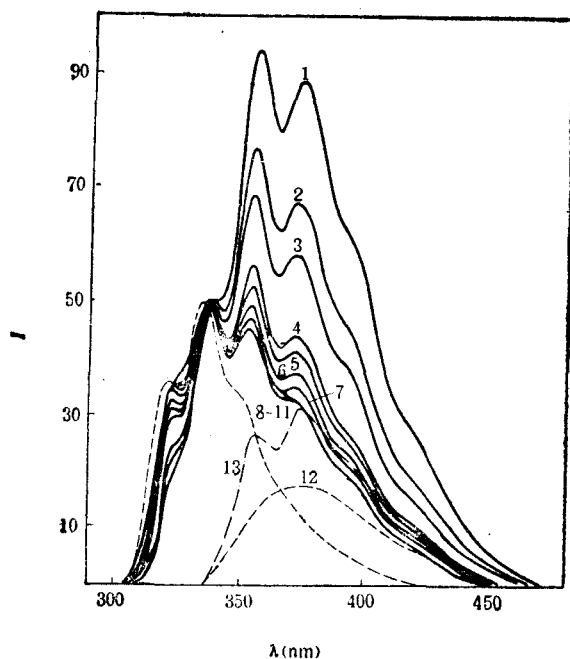


图2 1在二氧六环中的荧光光谱

激发波长 315 nm, 在 338 nm 处归一。浓度 ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$): 1— 3.4×10^{-4} ; 2— 2.5×10^{-4} ; 3— 2×10^{-4} ; 4— 1×10^{-4} ; 5— 7.5×10^{-5} ; 6— 5×10^{-5} ; 7— 2.5×10^{-5} ; 8— 1×10^{-5} ; 9— 7.5×10^{-6} ; 10— 5×10^{-6} ; 11— 2.5×10^{-6} ; 12—激基复合物的荧光光谱; 13—激基缔合物与激基复合物的荧光光谱

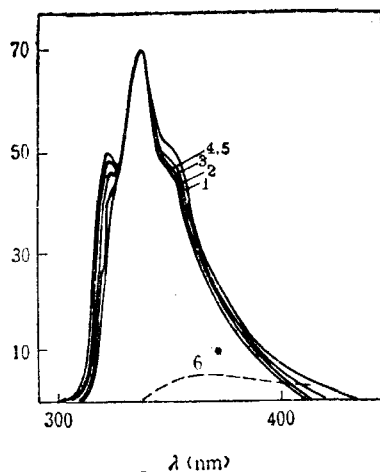


图3 5在二氧六环中的荧光光谱

激发波长 310 nm, 在 338 nm 处归一。浓度 ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$): 1— 1×10^{-3} ; 2— 5×10^{-4} ; 3— 2.5×10^{-4} ; 4— 1×10^{-4} ; 5— 5×10^{-5} ; 6—激基缔合物的荧光光谱

浓度增加而逐渐提高, 随后又随浓度增加逐渐降低的浓度淬灭效应, 表明有激基缔合物和激基复合物形成^[3]。

2. 测定了1—6的荧光光谱, 用归一化方法分解出一个峰值波长为 λ 375 nm 向红移的荧光峰(图2, 3)。

2—4的荧光光谱图与1的相似, 6的荧光光谱图与5相似。

结果与讨论

一、在1—5及5与联苯 1:1 混合溶液的紫外吸收光谱中, 联苯基和5-联苯基噁唑环各自存在, 说明在基态没有缔合或复合作用。

二、当双荧光发色团化合物1, 2, 4在二氧六环溶液中的浓度小于 $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时, 其荧光光谱可以分辨出的最大峰值波长为 338 nm。浓度增加时, 由于分子间激基缔合物和激基复合物的形成, 其荧光峰的最大峰值波长向红移。浓度增加到 $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时, 最大峰值波长移至 355 nm。在浓度小于 $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时, 分解出一个向红移的无结构的分子内激基复合物的荧光峰, 峰值波长为 375 nm。

3在二氧六环溶液中的浓度小于 $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时, 其荧光光谱最大峰值波长为 355 nm; 当浓度增加到 $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时, 其最大峰值波长红移至 375 nm; 浓度小于 $5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时, 分解出一个向红移的分子内激基复合物的荧光峰, 峰值波长为 375 nm。

由荧光光谱可知, 双荧光发色团化合物 **1—4** 与单荧光发色团化合物 **5、6** 在形成激基缔合物和激基复合物的程度上有差别, **1—4** 在 $1 \times 10^{-6}—1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时即能形成分子内激基复合物, 而 **5、6** 在 $1 \times 10^{-4}—1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时才能形成分子间激基缔合物。

三、**1、2、3** 和 **4** 在结构上的差别仅在于桥联两个不同发色团的亚甲基数目的不同, 但表现在形成激基复合物的程度上却有明显的差别, **3、1、4** 和 **2** 的激基复合物的荧光强度相对面积比为 20:18:12:5。

从化合物结构上分析, **3** 的桥链亚甲基数为 3, 符合 Hirayama^[4] 所提出的 $n=3$ 的规律。即分子内两个不同的发色团较易形成平行层叠式结构, 有利于 π 轨道的重叠, 使之容易形成分子内激基复合物, 荧光强度就比较大。在 **1** 中两个荧光发色团通过一个亚甲基桥链, 由于键角张力, 不能形成层叠式结构, 但因两个发色团只间隔一个碳原子, π 电子云可直接相互作用, 形成分子内激基复合物, 因此其分子内激基复合物荧光强度也较大。 **2** 和 **4** 分别相隔 2 和 4 个碳原子, π 电子云间相互作用减弱, 故分子内激基复合物的荧光强度比 **1** 和 **3** 为小。

从上述系列化合物的分子内激基复合物的形成及荧光强度的差异, 初步得到以下结果, $n=1、3$ 时容易形成分子内激基复合物, $n=2、4$ 时则不易形成。

四、从图 2 可以看出, 当浓度大于 $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时, 分解出两个向红移的荧光峰, 这一现象似乎与形成激基缔合物的特征相矛盾^[5-8]。这可能是由于分子内亚甲基桥联的两个发色团不同, 它们的电子结构与共轭程度不同, 在形成分子间激基缔合物和分子内或分子间的激基复合物时能量上有差别, 产生荧光峰的峰值波长也就有区别了。它们各自的荧光峰是无结构的, 但在整体上, 这几种不同波长荧光峰相叠加就得到了一个向红移的有结构的荧光峰图谱。 $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 **1—4** 分别与不同浓度的 **5** 混合, 其荧光光谱(以 **1** 为例见图 4), 进一步证明了上述分析,

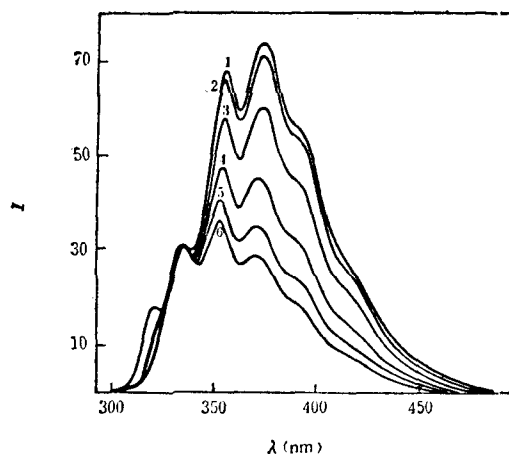


图 4 **1** 和不同浓度的 **5** 在二氧六环中的荧光光谱。激发波长 315 nm, 在 338 nm 处归一。浓度 ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$): **1、1—6** 1×10^{-4} ; **5、1—9** 10^{-3} ; **2—5** 10^{-3} ; **3—3** 10^{-3} ; **4—2** 10^{-3} ; **5—1.5** 10^{-3} ; **6—0**

在 $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 **1、2、4** 内分别加入 **5**。当 **5** 浓度逐渐增加时, 在 $\lambda 375 \text{ nm}$ 处的荧光峰的相对强度也随之增加, 这是由于 **5** 与 **1、2、4** 分子中的联苯基形成了激基复合物。但 **5** 加入 $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ **3** 时情况相反, 随着 **5** 浓度的增加, 在 $\lambda 375 \text{ nm}$ 处的荧光峰的相对强度却逐渐减弱。这是由于 **3** 较易形成分子内激基复合物, 不易与 **5** 形成分子间激基复合物; 还由于发色团 5-联苯基-1, 3, 4-噁二唑基形成的激基缔合物的能量比较高, 其荧光峰值波长在 $\lambda 355 \text{ nm}$ 处, 而与联苯基形成激基复合物能量比较低, 其荧光峰值波长在 $\lambda 375 \text{ nm}$ 处, 这两种荧光峰相叠加, 在荧光图谱上就得到了一个有结构的向红移的荧光峰。

五、分子内和分子间激基缔合物和激基复合物的形成。 **5** 在 $\lambda 355 \text{ nm}$ 处测得的荧光强度减去在该波长下的单分子荧光强度, 得到激基缔合物的荧光强度 I_E , $\lambda 338 \text{ nm}$ 处(即归一化处)的单分子荧光强度为 I_M , 以 I_E/I_M 对浓度对数作图, 得到一直线, 说明激基缔合物荧光强度与浓度对数成正比关系。同样方法, **6** 也得到一直线(图 5)。两条直线斜率不同, 反映

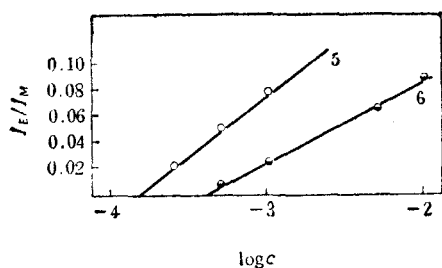


图5 5和6的 I_E/I_M 与浓度对数的关系

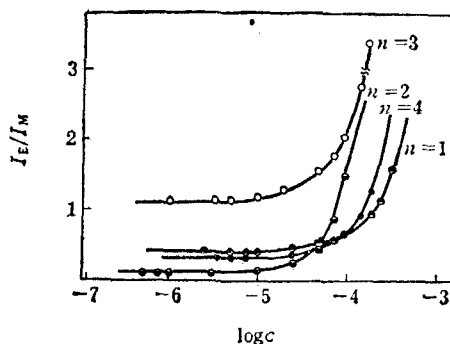


图6 1—4的 I_E/I_M 对 $\lg C$ 关系

了形成分子间激基缔合物程度不同,6小于5.

同样以1—4的 I_E/I_M 对 $\lg C$ 作图得到图6. 1—4为小于 $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的稀溶液时,得到平行于横轴的直线, I_E/I_M 趋于常数,表明1—4在稀溶液时激发态是以分子内激基复合物形式存在;而3($n=3$)的 I_E/I_M 大于1、2、4,又表明 $n=3$ 最易形成分子内激基复合物. 当浓度大于 $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时,相对荧光强度迅速递增,显示出 I_E/I_M 对浓度的依赖性,表现出分子间激基缔合物和激基复合物的特征.

六、测定了1—4的表面荧光,在 $\lambda 338 \text{ nm}$ 处荧光峰全部消失,表明在固体分子中,激发态时全部形成激基缔合物和激基复合物.

本文为中国科学院科学基金资助的课题.

参 考 文 献

- [1] 周一民,肖长和,高振衡,中国科学,待发表.
- [2] 周一民,肖长和,王审秀,高等学校化学学报,1987, 8, 52.
- [3] Förster, Th.; Kasper, K., *Z. Phys. Chem. N. F.*, 1954, 1, 275.
- [4] Hirayama, F., *J. Chem. Phys.*, 1965, 42, 3163.
- [5] Förster, Th., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1969, 8, 333.
- [6] Schenck, G. O.; Steinovetz, R., *Bull. Soc. Chim. Belges*, 1962, 71, 781.
- [7] Beddard, G. S.; Davidson, R. S.; Whelan, T. D., *Chem. Phys. Lett.*, 1978, 56, 54.
- [8] Johnson, G. E., *J. Chem. Phys.*, 1974, 61, 3002.

A Study on the Fluorescence Spectra of 2-(ω -Biphenyl- polymethylene)-5-biphenyl-1, 3, 4-oxadiazole

Zhou Yi-Min* Wang Shen-Xiu Gao Zhen-Heng

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin)

Abstract

The fluorescence spectra of bichromophore compounds 2-(ω -biphenylpolymethylene)-5-biphenyl-1, 3, 4-oxadiazole (**1—4**) and the model compounds 2-methyl-5-biphenyl-1, 3, 4-oxadiazole (**5**) and 2, 5-dibiphenyl-1, 3, 4-oxadiazole (**6**) have been determined. The formation of intra- and intermolecular excimer and exciplex have been studied. The relationship between the molecular configuration and the formation of intra exciplex have been discussed. From the experimental results, it can be seen, when the number of the carbon atoms of methylene bridge is odd, intra exciplex is readily formed.