

## 降冰片二烯衍生物光敏异构化反应的机理研究\*

王雪松 张宝文 曹 怡

(中国科学院感光化学研究所, 北京 100101)

**摘要** 利用甲基咪唑为光敏剂, 实现了三个降冰片二烯衍生物的光诱导价键异构化反应, 荧光猝灭、化学诱导动态核极化 (CIDNP) 以及热力学讨论都支持电子转移敏化机理, 有关量子效率的计算表明单重态电子转移机制对光异构化反应的贡献远大于三重态能量传递机制. 此外还探讨了光异构化反应中的溶剂极性效应.

**关键词:** 降冰片二烯衍生物, 甲基咪唑, 光异构化反应, 电子转移, 能量传递, 溶剂极性效应

降冰片二烯和四环烷间的价键异构化反应是太阳能转换与贮存研究中最有希望的体系之一. 由于降冰片二烯自身及其许多衍生物都不能有效地吸收太阳光, 所以它们的敏化光异构化反应得到了广泛的研究<sup>[1]</sup>. 其中最先得以应用的是二苯酮一类的三重态敏化剂<sup>[2]</sup>. 近年来有关电子转移光敏剂敏化降冰片二烯及其衍生物光异构化反应的研究愈来愈受到人们的重视<sup>[3,4]</sup>. 电子转移光敏剂的选择不受三重态能量的限制, 只要它们与底物的氧化还原电位匹配就可以通过电子转移过程敏化底物的异构化反应. 但当电子转移光敏剂的三重态能量高于降冰片二烯底物的三重态能量时, 单重态电子转移机制和三重态能量传递机制原则上都是可行的. 本文对所研究体系中起主导作用的反应机制进行了分析与论证.

我们选择甲基咪唑为光敏剂, 顺利地实现了三个降冰片二烯衍生物 I a, II a 和 III a 的光异构化反应 (图 1). 甲基咪唑的氧化电位与其激发能决定了它可以作为 I a, II a 和 III a 的电子转移光敏剂. 荧光猝灭、化学诱导动态核极化 (CIDNP) 等也为此提供了充足的证据, 并通过计算证实单重态电子转移机制在光异构化反应中起主导作用. 另外还对造成苯及乙腈中光异构化反应量子产率显著差异的原因做了初步的分析.

### 1 实验部分

实验中荧光光谱在 Hitachi MPF-4 荧光光谱仪上测得; CIDNP 是用改进的 80MHz Bruker 核磁共振仪测得; 荧光寿命用 Horiba NAES-1100 单光子计数仪测量 (光子峰值累积数为 2000).

实验中所用光源为 400W 中压汞灯. 大于 350nm 的光是经 Corning 0-52 滤光片滤光得到.

三个降冰片二烯衍生物 I a, II a 和 III a 按文献<sup>[5]</sup>的方法合成. 色谱纯乙腈和分析纯苯使用前未再进一步处理.

### 2 结果与讨论

#### 2.1 降冰片二烯衍生物的光敏异构化反应

1995-10-09 收到初稿, 1995-12-13 收到修改稿. 联系人: 曹 怡. \* 国家自然科学基金资助项目

I a, II a 和 III a 仅对 340nm 以下的光有吸收, 所以 350nm 以上的光无法使它们发生光诱导价键异构化反应.

表 1 降冰片二烯衍生物光敏异构化反应相对量子效率  
Table 1 Relative quantum yields of norbornadiene derivatives

|              | I a  | II a | III a |
|--------------|------|------|-------|
| benzene      | 1.0  | 0.86 | 0.38  |
| acetonitrile | 0.21 | 0.18 | 0.05  |

当使用甲基咪唑为光敏剂时 (底物和敏化剂的浓度都是  $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) I a, II a 和 III a 均顺利地异构化为相应的价键异构体 I b, II b 和 III b. 表 1 示出它们的光敏异构化反应的相对量子效率 (假定 I a 于苯中的光敏异构化反应的量子效率为 1.0), 发现三个降冰片二烯衍生物在苯中的光异构化反应量子效率均明显高于在乙腈中的光异构化反应量子效率.

## 2.2 荧光猝灭

I a, II a 和 III a 均能有效猝灭甲基咪唑的荧光, 猝灭行为满足 Stern-Volmer 方程 [6]:

$$I_0/I = \tau_0/\tau = 1 + k_q\tau_0[Q] \quad (1)$$

式中  $I_0$  和  $I$  分别是未加及加入猝灭剂时的荧光强度,  $\tau_0$  和  $\tau$  分别是未加及加入猝灭剂时的荧光寿命,  $k_q$  是猝灭速率常数,  $[Q]$  是猝灭剂的浓度. 由于 I a, II a 和 III a 与甲基咪唑在基态下无相互作用, 所以这一荧光猝灭是一个动态猝灭过程.

一般地说, 单重态的动态猝灭源于两种机制: 能量传递机制和电子转移机制. 由于三个降冰片二烯衍生物的第一单重态能量高于甲基咪唑的第一单重态能量 (甲基咪唑在大于 340nm 波段仍有吸收带), 故而可以排除单重态-单重态能量传递的可能性. 实验测得  $k_q$  都在  $10^{10}$  量级, 接近溶剂扩散速率常数, 所以可以说 I a, II a 和 III a 对甲基咪唑荧光的猝灭与有效的电子转移猝灭机制相一致.

## 2.3 热力学讨论

判断给体受体间的光诱导电子转移反应的热力学可行性可使用 Rehm-Weller 方程 [7]

$$\Delta G = 96.39[E_{(D-D^+)} - E_{(A-A)} - e_0^2/a\epsilon - \Delta E_{0,0}] \quad (2)$$

式中  $E_{(D-D^+)}$  是给体的氧化电位;  $E_{(A-A)}$  是受体的还原电位;  $\Delta E_{0,0}$  是激发能, 由于本实验涉及到的是敏化剂的单重态猝灭, 所以此处取甲基咪唑的第一激发单重态能量值;  $e_0^2/a\epsilon$  为使离子进入碰撞距离  $a$  时所释放的库仑能, 乙腈中此项取  $0.06\text{eV}$  [8].

表 2 氧化还原电位, 激发态能量, 自由能变化和自由基离子对能量  
Table 2 Redox potentials, excitation energies,  $\Delta G$  values and energies of radical ion pairs

|                        | $E_{(D-D^+)}/\text{V}$ | $E_{(A-A)}/\text{V}$ | $E_s/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ | $E_T/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ | $\Delta G/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ | $E_{(S^+-N^-)}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ |
|------------------------|------------------------|----------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--|---|
| $\text{CH}_3\text{Cz}$ | 1.10                   |                      | 347.8                               | 298.9                               |  |   |
| I a                    |                        | -1.40                |                                     | ~221.5                              | -112.8                                   | 235.0   |
| II a                   |                        | -1.25                |                                     | ~221.5                              | -127.5                                   | 220.6   |
| III a                  |                        | -1.67                |                                     | ~225.1                              | -86.7                                    | 261.1   |

$$E_{(S^+-N^-)} = 96.39[E_{(D-D^+)} - E_{(A-A)} - e_0^2/\epsilon r]$$

表 2 给出 I a, II a 和 III a 和甲基咪唑的氧化还原电位、第一激发单重态和第一激发三重态能量以及根据 Rehm-Weller 方程计算出的  $\Delta G$  值和正负离子自由基对的能量值. 负的  $\Delta G$  预示 I a, II a 和 III a 猝灭甲基咪唑荧光的电子转移机制在热力学上是允许的.

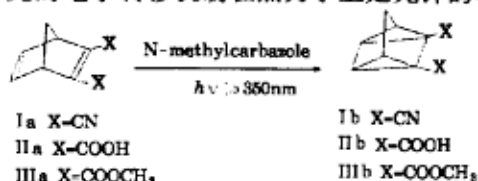


图 1 降冰片二烯衍生物的敏化光异构化反应  
Fig.1 Sensitized photoisomerization of norbornadiene derivatives

#### 2.4 化学诱导动态核极化 (CIDNP)

CIDNP 是用来检测正负离子自由基对的有力手段. 在本实验中, 当用 350nm 以上的光照射 III a 和甲基咪唑的氘代乙腈溶液时, III a 烯质子呈现发射峰, 相应的价键异构体 III b 的质子则呈现增强的吸收 (图 2).

Kaptain 规则<sup>[9]</sup> 提出:

$$\Gamma(\text{净极化}) = \mu \epsilon \Delta g \alpha_H = \begin{matrix} +(\text{增强的吸收}) \\ -(\text{发射}) \end{matrix}$$

其中  $\mu$  为自由基离子对的自旋多重态, 三重态为正, 单重态为负;  $\epsilon$  标示产物的形成方式, 溶剂笼中的复合产物定为正, 逃逸出溶剂笼的反应产物定为负;  $\Delta g$  是双自由基的光谱分裂因子之差,  $\alpha_H$  为质子的超精细耦合常数.

显然在上述的 CIDNP 实验中, 反应物 III a 的  $\Gamma$  为负, 而产物 III b 的  $\Gamma$  为正. 无论 III a 还是 III b 都是经离子自由基对笼内复合形成, 所以  $\epsilon > 0$ . 由于 III a 和 III b 带有拉电子基团 (酯基), 使得它们的  $g$  值大于甲基咪唑的  $g$  值, 即  $\Delta g > 0$ .  $\alpha_H$  对于 III a 和 III b 为正<sup>[10]</sup>. 这样根据 Kaptain 规则可以做出推断: III a 的前身是单重态的离子自由基对, III b 的前身则是三重态的离子自由基对. 由此可以将敏化光异构化反应的机理表述如下 (图 3):

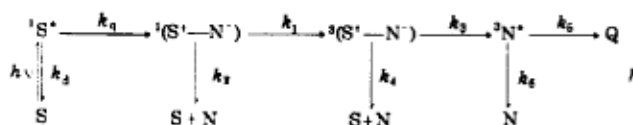


图 3 电子转移敏化机理示意图

Fig.3 Schematic representation of sensitization mechanism involving electron transfer

值得注意的是: 由于甲基咪唑的第一激发三重态能量高于自由基离子对的能量 (表 2). 所以三重态的离子自由基对复合只能生成降冰片二烯衍生物的三重态.

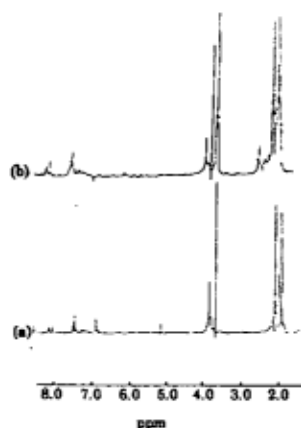
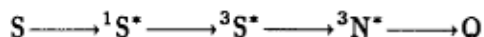


图 2  $\text{CH}_3\text{Cz}$  和 III a 于氘代乙腈中的核磁共振光谱  
Fig.2  $^1\text{H}$  NMR spectra (80 MHz) of  $\text{CH}_3\text{Cz}$  ( $1.4 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) and III a ( $6.7 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) in acetonitrile- $\text{d}_3$  (a) before irradiation, (b) during irradiation

## 2.5 三重态能量传递的可能性

由于甲基咪唑的第一激发三重态能量高于三个降冰片二烯衍生物的第一激发三重态能量, 所以光敏异构化反应还可按如下方式进行:



但当 I a, II a 和 III a 能有效地猝灭敏化剂的单重态时, 这种三重态 - 三重态能量传递机制对光敏异构化反应的贡献是极为有限的, 这可从如下计算中得到证实.

底物猝灭敏化剂单重态的量子效率可按如下方式计算:

$$\Phi_s = k_q[Q]/(1/\tau_0 + k_q[Q]) \quad (3)$$

将 I a 于乙腈中的光敏异构反应的各项参数带入其中 ( $[Q]=0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $k_q = 2.4 \times 10^{10}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $\tau_0=14.8\text{ns}$ ) 得  $\Phi_s=0.78$ .

底物猝灭敏化剂三重态的量子效率可按如下方式计算:

$$\begin{aligned} \Phi_T &= \Phi'_{isc} \times \{k'_q[Q]/(k'_d + k'_q[Q])\} \\ &= \Phi_{isc} \times \{1/(1 + k_q\tau_0[Q])\} \times \{k'_q[Q]/(k'_d + k'_q[Q])\} \end{aligned} \quad (4)$$

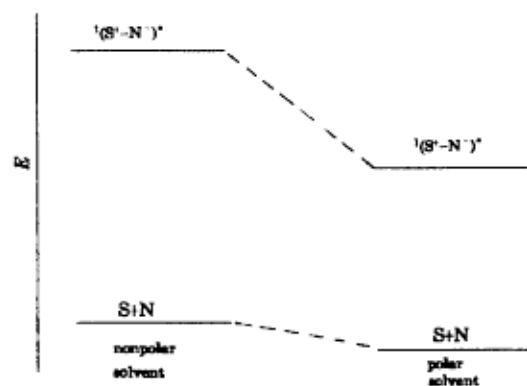


图 4 溶剂极性对能级影响示意图

Fig.4 Schematic representation of the solvent polarity influence on the energy levels

式中  $\Phi'_{isc}$  和  $\Phi_{isc}$  分别为有猝灭剂和无猝灭剂时的敏化剂的第一激发单重态的系间窜跃效率,  $k'_q$  为三重态猝灭速率常数,  $k'_d$  为第一激发三重态的单分子失活速率常数. 一般三重态的寿命较长, 相应的衰减速率常数  $k'_d$  就很小. 这样式 (4) 中最后一项就可近似为 1. 将 I a 于乙腈中的光敏异构化反应的各项参数带入其中 (甲基咪唑与咪唑相比无重原子引入, 故此处  $\Phi_{isc}$  近似地取咪唑的相应值  $0.36^{[11]}$ ) 得  $\Phi_T=0.08$ .

可见单重态猝灭, 即电子转移机制 (图 3) 在光敏异构化反应中居于主导地位.

## 2.6 不同溶剂中光敏异构化反应量子产率显著差异的原因

表 1 说明三个降冰片二烯衍生物于苯中有较高的光敏异构化反应量子产率.

根据图 3 可以推导出四环烷产物 (Q) 形成的量子产率:

$$\begin{aligned} \Phi_Q &= \Phi^3 N^* \times \{k_5/(k_5 + k_6)\} \\ &= \Phi^3 (S^+ - N^-) \times \{k_3/(k_3 + k_4)\} \times \{k_5/(k_5 + k_6)\} \\ &= \Phi^1 (S^+ - N^-) \times \{k_1/(k_1 + k_2)\} \times \{k_3/(k_3 + k_4)\} \times \{k_5/(k_5 + k_6)\} \\ &= \Phi^1 S^* \times \{k_q\tau_0[N]/(1 + k_q\tau_0[N])\} \times \{k_1/(k_1 + k_2)\} \times \{k_3/(k_3 + k_4)\} \\ &\quad \times \{k_5/(k_5 + k_6)\} \end{aligned} \quad (5)$$

上式中的第一项是敏化剂的吸光量子效率, 由于甲基咪唑的吸收光谱在苯中与乙腈中几乎无差异, 所以此项可看成常数项;  $k_4$  是三重态的衰减速率常数, 由于这一失活过程是自旋禁阻的, 使得  $k_4$  一般都非常小, 所以式 (5) 中第四项可近似为 1.0; 第五项是降冰片二烯三重态转变为四氢环己烷的几率, 受溶剂极性影响很小, 也可看作为常数项. 这样式 (5) 可简化成如下形式:

$$\Phi_Q = C \times \{k_q\tau_0[N]/(1 + k_q\tau_0[N])\} \times \{k_1/(k_1 + k_2)\} \quad (6)$$

实验测得苯中 I a 的  $k_q\tau_0 = 781 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . 从而由式 6 可以计算出苯中的  $\{k_1/(k_1 + k_2)\}$  为乙腈中  $\{k_1/(k_1 + k_2)\}$  的 4.2 倍. 说明  $^1(\text{S}^+-\text{N}^-)^*$  向  $^3(\text{S}^+-\text{N}^-)^*$  的系间窜跃效率的不同是导致苯中的光敏异构化反应量子率高于乙腈中的光敏异构化反应量子效率的主要因素. 考察到两溶剂极性上的差异, 这一结果就可以得到较合理的解释.

显然  $^1(\text{S}^+-\text{N}^-)^*$  较基态下的 S+N 有更大的偶极距, 所以极性溶剂乙腈  $^1(\text{S}^+-\text{N}^-)^*$  的稳定化作用较对 S+N 的大, 这样就导致乙腈中的  $^1(\text{S}^+-\text{N}^-)^*$  与 S+N 之间的能差减小 (图 4). 相比之下,  $^1(\text{S}^+-\text{N}^-)^*$  和  $^3(\text{S}^+-\text{N}^-)^*$  间的能差受溶剂极性的影响则较小. 已知内转换和系间窜跃的速率常数均与能差有关: 能差越大, 跃迁速率常数越小<sup>[12]</sup>. 为此内转换速率常数  $k_2$  在乙腈中较在苯中为大, 而系间窜跃速率常数  $k_1$  在两种溶剂中近似相同, 从而导致乙腈中的  $\{k_1/(k_1 + k_2)\}$  比苯中的  $\{k_1/(k_1 + k_2)\}$  为小.

### 3 结论

(1) 利用甲基咪唑为光敏剂, 顺利地实现了三个降冰片二烯衍生物 I a, II a 和 III a 的光诱导价键异构化反应; 并发现苯中的光异构化反应量子效率较高.

(2) 荧光猝灭、CIDNP 和热力学讨论都支持电子转移反应机制, 并通过计算说明电子转移机制在光敏异构化反应中起支配作用.

(3) 苯中有利于敏化剂-底物离子自由基对  $^1(\text{S}^+-\text{N}^-)^*$  向  $^3(\text{S}^+-\text{N}^-)^*$  的系间窜跃, 从而导致苯及乙腈中光敏异构化反应量子效率出现明显的差异.

### 参 考 文 献

- 1 Hautala R R, King R B, Kutal C. *Solar Energy, Chemical Conversion and Storage*, New Jersey: Humana Press, Clifton, 1979, 333
- 2 Hummond G S, Wyatt P, Deboer C D, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, **86**:2532
- 3 Roth H D, Schilling M L, Jones II G. *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, **103**:1246
- 4 Kavarnos G J, Turro N J. *Chem. Rev.*, **1986**, **86**:441
- 5 Diele O, Alder K. *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1931**, **490**:236
- 6 Turro N J, *Modern Molecular Photochemistry*, Benjamin-Cummings: Menlo Park, CA, 1978, 247
- 7 Eriksen J, Foot C S. *J. Phys. Chem.*, **1978**, **82**:2659
- 8 Rehm D, Weller A. *Isr. J. Chem.*, **1970**, **8**:259
- 9 Turro N J, *Modern Molecular Photochemistry*, Benjamin-Cummings: Menlo Park, CA, 1978, 284
- 10 Schwarz W, Dagle K M, Jones II G, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, **104**:5686
- 11 Scaiano J C. *CRC Handbook of Organic Photochemistry*, Florida: CRC Press, Inc., 1989, 379
- 12 Turro N J, *Modern Molecular Photochemistry*, Benjamin-Cummings: Menlo Park, CA, 1978, 201

## **A Mechanism Study of Sensitized Photoisomerization of Norbornadiene Derivatives**

Wang Xuesong Zhang Baowen Cao Yi

*(Laboratory of Photochemistry, Institute of Photographic Chemistry, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China)*

**Abstract** The photoinduced valence isomerizations of three kinds of norbornadiene derivatives were performed under the sensitization of N-methylcarbazole. Fluorescence quenching, chemically induced dynamic nuclear polarization (CIDNP) and thermodynamic discussion all support a mechanism involving electron transfer. The calculation of quantum yields indicates that the singlet electron transfer makes far more contributions to the photoisomerization than the triplet energy transfer. Additionally, the influence of solvent polarity on the photoisomerizations was also discussed.

**Keywords:** Norbornadiene derivatives, N-methylcarbazole, Photoinduced valence isomerization, Electron transfer, Energy transfer, Effect of solvent polarity