

室温下非极性溶剂中氧鎓盐的定域激发

陈 懿 吴世康

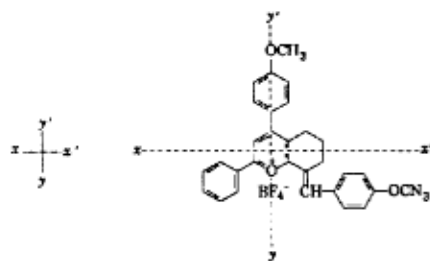
(中国科学院感光化学研究所, 北京 100101)

关键词: 氧鎓盐, 分子内电荷转移, 定域激发

氧鎓盐类化合物因具有较强的亲电性, 在有机合成^[1]及电照相体系^[2]中存在着广泛的应用前景. 由于它们还表现出较强的荧光发射能力^[3], 因而在作为激光工作材料^[4,5]方面也受到重视. 正因如此, 这类化合物的光物理和光谱特性引起了许多化学家的兴趣. 氧鎓盐化合物溶液的荧光发射光谱由于化合物存在着强烈的分子内电荷转移和与溶剂分子间的相互作用, 一般说来, 观察到的荧光特征大多和化合物激发态分子周围的溶剂分子重组弛豫有关. 在以往的报导^[6,7]中观察到的大都是具有分子内电荷转移特征且半峰宽甚宽的发射峰, 只有在溶液温度降低到近 77K 时才可以看到发射峰波长的蓝移, 从而出现因溶剂分子取向弛豫冻结呈现出来的 Franck-Condon 定域激发态的荧光发射. 但是, 在室温下一般观察不到这一发射. 本工作合成了一种在分子 xx' 轴方向上部分旋转受阻的氧鎓盐化合物, 对其在不同极性溶剂中, 不同浓度和不同温度下的光谱特性进行了初步研究, 得到了一些有趣的结果.

1 实验部分

所研究的氧鎓盐化合物的合成: 将 3.38 克双(4'-甲氧基苄叉)环己酮(0.01mol), 1.44 克苯乙酮(0.012mol)和 2.84 克三氟化硼乙醚溶液(0.02mol)混合, 在 100°C 时搅拌四小时, 冷却至室温后再加入 400mL 乙醚, 室温下搅拌过夜, 抽滤, 在乙酸乙酯/冰醋酸(1:1)中重结晶得到紫色针状结晶约 2.6 克, 产率为 49.7%. 其结构如下图所示, 并表征如下: 熔点 $T_m = 222-224^\circ\text{C}$;



IR(KBr), $\tilde{\nu} = 3180, 1640, 1580, 1500, 1458, 1380, 1260, 1180, 1080, 965, 840 \text{ cm}^{-1}$;
 $^1\text{H-NMR}(\text{CD}_3\text{COCD}_3-d_6/\text{TMS}_{\text{int.}}) \delta_{\text{H}} = 9.05(\text{s}, 1\text{H}), 8.60-7.20(\text{m}, 14\text{H}), 4.0(\text{s}, 3\text{H}), 3.94(\text{s}, 3\text{H}), 3.32(\text{t}, 4\text{H}), 3.20(\text{m}, 2\text{H}) \text{ ppm}$; MS, 436(M^+ , 100); 元素分析, 实测 C 68.40, H 5.24, 理论 C 68.97, H 5.21.

1995-08-31 收到初稿, 1995-10-31 收到修改稿. 联系人: 吴世康. * 国家自然科学基金资助项目

工作中的吸收光谱与荧光光谱分别在 Hitachi 330 UV-Vis 分光光度计及 Hitachi MPF-4 型荧光光谱仪上记录, 红外光谱测定采用 Perkin-Elmer 983G 型红外光谱仪, 核磁共振测定采用 Varian Giminal 300 核磁谱仪, 质谱在 Finnigan 4021C 型色质联用仪上测定, 元素分析由 CARLOERBA 元素分析室测试.

2 结果与讨论

图 1、2 绘出了该化合物在甲苯和乙腈中的荧光光谱及在甲苯溶剂中不同浓度的荧光光谱图. 化合物在甲苯和乙腈中的吸收基本相同, 分别为 500nm, 415nm 和 495nm, 410nm, 表明该化合物在基态时受溶剂极性的影响不大. 然而从图 1 看出, 化合物在两种不同溶剂中的发光行为有很大的差异. 在极性溶剂乙腈中化合物仅在 640nm 处有一荧光发射峰, 而在极性较小的甲苯溶剂中除 640nm 处的发射峰外, 在 580nm 处还有一明显的荧光发射. 从文献得知^[8], 2-甲氧基苯基-4,6-二苯基氧鎓盐的荧光光谱在极性溶剂乙腈中也仅有一发射峰, 波长为 565nm, 较之 2,4,6-三苯基氧鎓盐的 470nm 长约 100nm. 本文所研究的氧鎓盐化合物 2-位处以甲氧基苯基亚甲基代替苯基, 显然其发光峰将发生红移.

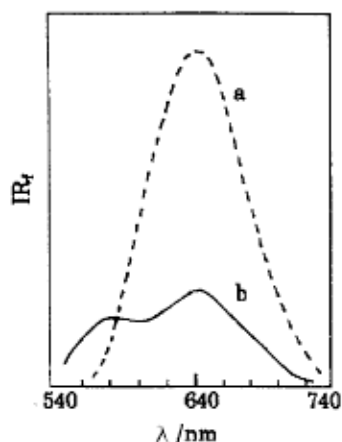


图 1 化合物在甲苯和乙腈中的荧光光谱

Fig.1 The fluorescence spectra of the compound in toluene and acetonitrile

$c_a = 2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_b = 2 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\lambda_{em} = 500 \text{ nm}$
a) acetonitrile, b) toluene

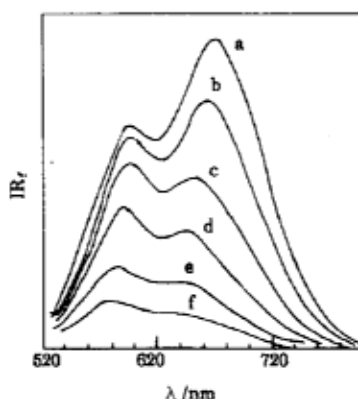


图 2 化合物在甲苯中不同浓度时的荧光光谱

Fig.2 The fluorescence spectra of the compound in toluene with different concentration (c_t)

$10^5 c_t / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$: a) 40, b) 8, c) 1.6, d) 0.64, e) 0.32, f) 0.16, $\lambda_{em} = 500 \text{ nm}$

从图 2 可以看出, 随着化合物浓度的增大, 长波长处的发射强度不断增大, 而短波长的发射则相对长波长处的发射强度不断减少. 同时还可看出, 随着浓度的增大, 其发光峰值波长略有红移. 上述结果表明, 发光谱中所出现的 580nm 处的新峰不可能是因形成化合物的二聚体或聚集体所致, 因为如有聚集体形成, 则 580nm 处发射会随化合物浓度增大而不断增加. 目前的情况则恰恰相反, 它所以随浓度增大而减小的原因可能是因 580nm 处的发射会因浓度增大而发生再次吸收^[6], 而使上述 580nm 处发光减弱.

图 3、4 列出的是化合物甲苯溶液在不同温度下测得的荧光发射光谱. 可以看出, 在室温以上, 不同温度下的荧光光谱中都存在着两个明显的发射峰, 但在 77K 时测得的荧光发射无论在

极性溶剂或在极性较小的溶剂甲苯中, 仅可观察到一个短波长处的荧光发射. 众所周知, 在 77K 条件下, 因所研究的化合物受光照激发导致分子极化而引起的溶剂分子重组弛豫现象完全停止, 荧光发射所反映的应是 Franck-Condon 的定域激发态. 于是造成了化合物在乙腈溶剂中的荧光发射峰值蓝移和在甲苯中长波峰的消失. 能够观察到的仅为短波长的 Franck-Condon 定域激发态的发光. 此外, 在室温以上不同温度的测定中可以看出, 随着温度的上升, 长波长处的发射有所增加. 这显然与随温度增加化合物分子受光激发后溶剂分子重组中克服分子重组势垒能力的增大有关.

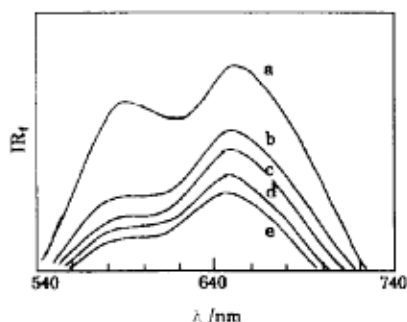


图 3 化合物在甲苯中不同温度下的荧光光谱
Fig.3 The fluorescence spectra of the compound in toluene at different temperature
 $c = 2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
a) 285K, b) 293K, c) 303K, d) 313K, e) 323K, $\lambda_{em} = 500 \text{ nm}$

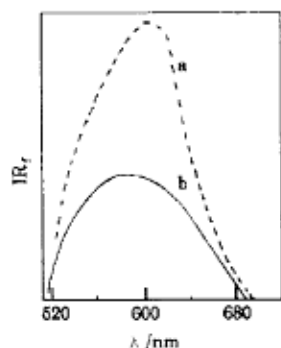


图 4 化合物在甲苯和乙腈中 77K 下的荧光光谱
Fig.4 The fluorescence spectra of the compound in toluene and acetonitrile at 77K
 $c = 2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\lambda_{em} = 500 \text{ nm}$
a) acetonitrile, b) toluene

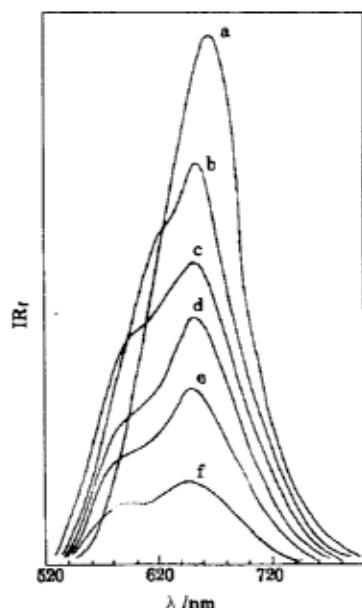


图 5 化合物在不同乙腈 - 甲苯体积含量比中的荧光光谱
Fig.5 The fluorescence spectra of the compound in toluene with different acetonitrile content (Φ_a)
 $c = 2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\lambda_{em} = 500 \text{ nm}$,
a) 5%, b) 4%, c) 3%, d) 2%, e) 1%, f) 0

图 5 中列出的是当化合物溶液不断改变溶剂性质时, 荧光发射光谱的变化. 可以看出, 随溶剂极性的不断增大, 即乙腈在混合溶剂中的含量不断增加, 化合物原来在甲苯中出现的二个发射峰不断改变直至短波峰的完全消失而呈现出如在极性溶剂中仅一个长波发射的情况. 当混合溶剂中乙腈含量仅 5% 时, 短波长发射消失殆尽, 说明控制溶剂极性大小对出现短波处的定域激发发光是十分重要的.

通过上面的结果可以看出, 本工作所研究的氧镧盐化合物在极性较小的甲苯溶液中, 会出现

Franck-Condon 的定域激发态发射. 对这一特定的氧鎓盐化合物能在室温下观测到其定域激发发射, 显然和该化合物的 2- 位处存在旋转受阻结构有关. 正是由于结构旋转受阻使该化合物在激发态时重组弛豫有着较高的势垒, 从而影响溶剂分子的弛豫而不易实现溶剂分子松弛. 因此, 在非极性或极性较弱的溶剂中就易于观测到 Franck-Condon 定域激发态的发光, 出现如上述的双荧光结果. 由此可以推断, 对于一般的氧鎓盐化合物由于分子结构的旋转自如, 特别在极性溶剂中化合物受光激发引起光诱导电荷转移的情况下, 周围溶剂分子的重组弛豫极易完成. 因此, 在荧光光谱中, 只观察到长波长的 CT 发射, 而不易观察到 Franck-Condon 的定域激发发光. 只有当化合物结构与本工作所合成化合物结构相似, 在非极性溶剂的条件下, 才有可能观察到 Franck-Condon 定域激发发射.

进一步的工作尚在进行之中.

参 考 文 献

- 1 Katritzky A R. Pyrylium Salts: Sythesis, Reactions, and Physical Properties, Advances in Heterocyclic Chemistry, Suppl 2., New York: Academic Press, 1982
- 2 Allan J A V, Tatale C C, Rauner F J. U. S. Patent, 3, 250, 616(1966)
- 3 Wintgens V, Kossanyi J, Simalty M. *Bull. Soc. Chim. France* II, 1983:115
- 4 Basting D, Sohafer F P, Steyer B. *Appl. Phys.*, 1974, (3):81
- 5 Williams J L R, Reynolds G A. *J. Appl. Phys.*, 1968, 39:5327
- 6 Wintgens V, Tripathi S, Rouliquen J, Kossanyi J. *J. Photochem.*, 1986, 32:81
- 7 陈 懿, 吴世康. *物理化学学报*, 1995, 11(10):916
- 8 Haucke G, Czerney P, Cebulla F. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1992, 96:880

The Local Excitation of Pyrylium Salt in Non-polar Solvent at Room Temperature

Chen Yi Wu Shikang

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

Abstract The spectral properties of 8-(4-methoxyphenyl)methylene-2-phenyl-4-(4-methoxy) phenyl-5,6,7,8-tetrahydrobenzo[b]pyrylium salt in polar solvents (acetonitrile or 1,2-dichloroethane) and in non-polar solvents (toluene or benzene) have been compared. It has been shown that there are dual fluorescence emissions in non-polar solvent at room temperature, one of which corresponds to CT (charge transfer) emission, the other to LE (local excitation) emission, whereas there is only CT fluorescence emission in polar solvent at room temperature.

Keywords: Pyrylium salt, Intramolecular charge transfer, Locally excited state