

# 激发态质子转移分子 2-(2'-羟基苯基)苯并噻唑在 不同溶剂中的光谱特性

郑加金<sup>1,2</sup>, 张桂兰<sup>1\*</sup>, 吴峰<sup>1</sup>, 马丽娜<sup>1</sup>, 陈文驹<sup>1</sup>

1. 南开大学现代光学研究所, 光电信息技术科学教育部重点实验室, 天津 300071  
2. 南京邮电大学光电工程学院, 江苏 南京 210003

**摘要** 观测了 2-(2'-羟基苯基)苯并噻唑(HBT)在不同极性溶剂中的吸收光谱和荧光光谱, 详细研究了溶剂极性对 HBT 发生激发态分子内质子转移(ESIPT)影响的机制。吸收光谱表明在常态条件下, HBT 在各种溶剂中都以烯醇式构型和酮式构型共同存在, 但以烯醇式构型占绝大多数。荧光光谱表明在纯环己烷溶剂中, HBT 被紫外光激发时, 绝大多数烯醇式构型发生 ESIPT 转变为酮式构型, 分子的 ESIPT 效率最大。在含有乙醇的极性溶剂中, HBT 烯醇式会形成溶剂化的烯醇式构型, 阻碍分子发生 ESIPT 反应。溶剂中乙醇含量愈多极性愈强, 溶剂化烯醇式的成份就愈多, HBT 的 ESIPT 效率就愈低。以 400 nm 光激发 HBT 溶液时, 在 510 nm 处发现酮式构型荧光, 从而确认了 400 nm 处的弱吸收是酮式构型的吸收; 且在 436 和 456 nm 处还有新的荧光峰, 分析其可能来源于酮式构型去质子化阴离子的发射。

**关键词** 2-(2'-羟基苯基)苯并噻唑; 激发态质子转移; 吸收光谱; 荧光光谱

**中图分类号:** O434.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2008)05-0970-04

## 引言

在光化学和光生物过程中, 激发态质子转移(ESPT, 包括分子内和分子间)是一种被人们广泛研究的最基本反应之一<sup>[1-4]</sup>。所谓激发态质子转移是指某些有机分子在光、热或电等条件的作用下, 使分子激励到激发态, 这时分子中某一基团上的氢核(即质子)通过分子内氢键或分子间的氢键桥, 转移到分子内邻近的 N, O 和 S 等杂原子上, 形成互变异构体的过程。由于激发态质子转移分子在被激发后不仅出现分子构型的变化, 而且还伴随着几个瞬时电子态的分布和弛豫, 从而导致分子的光学非线性极化率等随之发生很大变化, 因此是一类性能优良的有机非线性光学材料, 在光开关、光限幅和光存储等光电子器件中有重要的应用前景, 近年来引起了人们的极大关注<sup>[5-9]</sup>。

2-(2'-羟基苯基)苯并噻唑(HBT)是一种典型的具有 ESIPT 反应的有机分子<sup>[10-12]</sup>。此前, 虽然已有一些关于 HBT 质子转移现象的报道, 但绝大多数研究者对 HBT 的实验观测和理论研究主要集中在其化学特性上, 而介质环境对质子转移反应影响很大, 特别是 HBT 分子在不同极性溶剂中的 ESIPT 行为不同, 直接影响到分子的 ESIPT 效率, 从而

影响其非线性光学性能。因此, 研究此类分子 ESIPT 过程机制是开发其应用的重要基础, 可是有关这方面的研究却尚未见报道。本文通过观测 HBT 在不同极性溶剂中的吸收光谱和荧光光谱, 详细研究了溶剂极性对 HBT 激发态质子转移效应的影响, 揭示了此类分子质子转移过程的机制。

## 1 实验

HBT 为美国 Acros 公司产品, 并经甲醇重结晶后使用。实验中所用溶剂环己烷、乙醇均是分析纯。研究不同极性溶剂对 HBT 质子转移反应影响时, 分别配制 HBT 浓度为  $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的环己烷、乙醇以及体积比为 7:3, 5:5, 3:7 的环己烷和乙醇混合溶液。所有样品的吸收光谱均由 TU-1901 型紫外-可见分光光度计测量, 荧光光谱由 F-4500 分光光度计测量。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 HBT 在不同极性溶剂中的吸收光谱

观测了 HBT 分子在五种不同极性溶剂中的吸收光谱, 溶剂分别为纯环己烷, 环己烷与乙醇混合液(体积比为 7:3,

收稿日期: 2007-02-02, 修订日期: 2007-05-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(60178025)资助

作者简介: 郑加金, 1976 年生, 南开大学现代光学研究所博士研究生

\* 通讯联系人 e-mail: zhanggl@nankai.edu.cn

5:5 和 3:7), 纯乙醇, 编号依次为 1, 2, 3, 4 和 5, 极性亦依此顺序增强。为了便于清晰显示, 图 1 只给出了 1, 3, 5 号三种 HBT 样品的吸收光谱。从图中可以看出 HBT 在不同极性溶剂中的吸收光谱形状基本相似, 在 260~370 nm 紫外区有两个吸收峰, 分别在 287 和 335 nm 左右, 其吸收强度随溶剂极性增加略有下降。另外还发现在长波端 400 nm 左右处出现一个很弱的吸收带, 如图 1 中局部放大插图所示。从该插图可以看出, 该吸收带随着溶剂极性增强吸收也略有下降。有关这一弱吸收带, 迄今尚未见文献报道过。

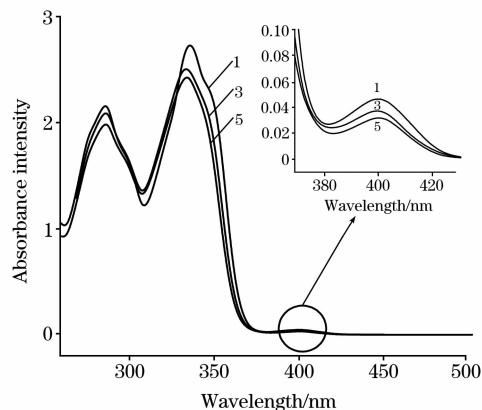


Fig. 1 Absorption spectra of HBT in different solvents

在常态条件下, HBT 分子主要以烯醇式构型存在, 其位于 287 和 335 nm 紫外光区的两个吸收峰属于烯醇式构型的  $\pi-\pi^*$  跃迁<sup>[12]</sup>。当 HBT 分子处在质子化极性溶剂(如乙醇)中时, HBT 分子烯醇式构型又可以如图 2 所示的几种不同形式存在于溶液体系中<sup>[4]</sup>, 即 I 顺式烯醇式(Syn-enol, 分子内 O—H...N 氢键), II 反式烯醇式(Anti-enol, 分子内 O—H...S 氢键), III 和 IV 分别为 I 和 II 的溶剂化物, 称为溶剂化烯醇式(Solvated enol, 与溶剂形成分子间氢键), V 为酮式异构体(Keto)。在常态下 HBT 主要是以烯醇式形式存在, 而在烯醇式中又以顺式烯醇 I 占绝对优势<sup>[4]</sup>。HBT 分子在溶液体系中有如此多构型且彼此间可相互转化, 并以一定的动态平衡方式存在, 但溶剂极性强烈影响 HBT 分子各态的分布及其相对含量。由于溶剂化的烯醇式分子(III 和 IV)与非溶剂化的烯醇式分子(I 和 II)的吸收带基本相同<sup>[11]</sup>, 因此不同溶剂中, 其吸收光谱基本相同, 只是吸收强度随溶剂的极性增加而略有降低。

由图 2 还可以看出, 在质子化极性溶剂(如乙醇)中, 构型 I 和 II 的分子内氢键被破坏形成了溶剂化的产物 III 和 IV。它们不能发生质子转移行为, 而仅有顺式烯醇式 I 构型才能经由分子内质子转移转变为相应的酮式构型 V。因此当溶剂极性增强时, 溶剂化的产物 III 和 IV 会相应增加, 减少了顺式烯醇式 I 的成份, 而 I 与 V 之间存在一定的动态平衡, 这就意味着体系中酮式构型 V 的含量会随之减少(见图 1 中插图), 以此可以推断 400 nm 处的弱吸收应为酮式构型 V 的吸收。

## 2.2 紫外光区激发 HBT 分子的荧光光谱

由于 HBT 分子的吸收带主要位于紫外光区, 因此选择

波长为 287 和 335 nm 的光作为激发光分别测量其荧光光谱。图 3 给出了激发光波长为 335 nm 时 1~5 号样品的荧光光谱(激发光波长为 287 nm 所得的荧光光谱与此相似, 不另给出)。从图中可以看出, HBT 在各溶液中的荧光光谱均出现双峰, 峰值分别约在 385 和 512 nm, 前者为正常的 Stokes 位移, 归属于 HBT 烯醇式发射, 称为正常荧光; 后者具有较大的 Stokes 位移, 归属为酮式构型的激发态发射的荧光, 称为 ESIPT 荧光或反常荧光<sup>[13-15]</sup>。

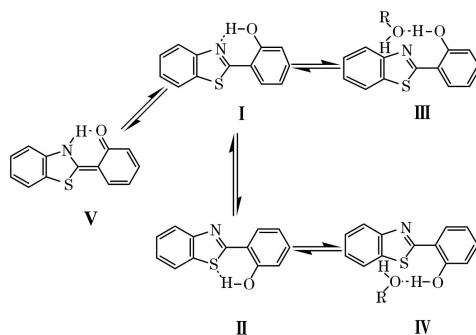


Fig. 2 Mutual transform of various enol isomers and keto form of HBT

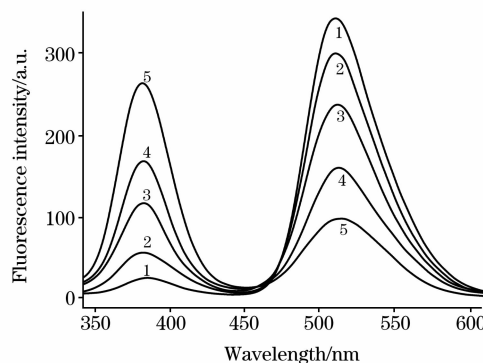


Fig. 3 Normalized fluorescence spectra ( $\lambda_{ex} = 335$  nm) of HBT in different solvents

由图 3 明显可以看出, 1 号样品(溶剂为 100% 环己烷)的正常荧光带最弱, 反常荧光带最强, 表明在环己烷溶剂中, 绝大多数的 HBT 烯醇式构型被光激发后发生了 ESIPT 反应而转变为酮式构型, 分子的 ESIPT 效率最高。至于 2~5 号样品, 随着溶剂中乙醇含量的增加, 正常荧光逐渐增强, 而反常荧光随之减弱, 表明溶剂极性愈强, 愈不利于 HBT 分子发生 ESIPT 反应。这是由于溶剂中乙醇含量的增加, 使得 HBT 分子形成更多的溶剂化烯醇式构型 III 和 IV, 而非溶剂化烯醇式构型 I 和 II 相应减少。构型 III 和 IV 不存在分子内氢键, 因而不能发生 ESIPT 反应, 仅有顺式烯醇式 I 才能发生 ESIPT 反应转变为酮式构型 V。因此在有质子化强极性溶剂乙醇存在, 且随其含量的逐渐增加, 构型 III 和 IV 的数量随之增加, 而被光激发后由烯醇式转变为酮式的数目将减少。由于构型 III 和 IV 发射的荧光带与构型 I 发射的正常荧光带相同<sup>[11]</sup>, 使得 HBT 的荧光光谱显示出随着溶剂极性的增强, 其正常荧光带随之增强, 而反常荧光带随之减弱, 即分

子的 ESIPT 效率随之降低。当溶剂为 100% 乙醇时, HBT 分子的 ESIPT 效率为最低。

### 2.3 可见光激发 HBT 的荧光光谱

激发光波长为 400 nm 时, HBT1~5 号样品的荧光光谱如图 4 所示。从图中可以看出, HBT 分子在所有溶剂中均出现多个荧光峰, 峰值分别在 436, 456 和 510 nm 左右处。其中 510 nm 处的荧光峰与反常荧光峰基本一致, 因此可以推定用 400 nm 的光激发得到 510 nm 处的荧光是来自于酮式构型的发射, 即表明图 1 中 400 nm 处的弱吸收来自于 HBT 分子的酮式构型, 同时也表明在常态条件下有很少量的 HBT 酮式构型可与烯醇式构型共存于溶液体系中。

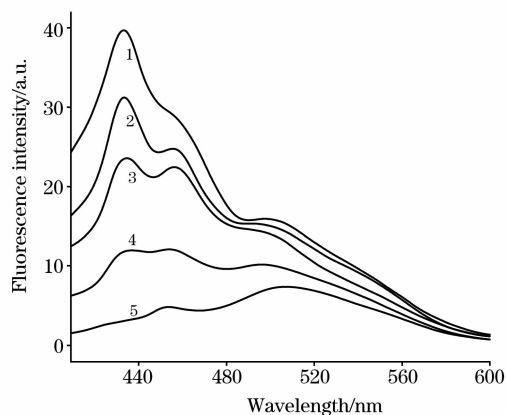


Fig. 4 Fluorescence spectra ( $\lambda_{\text{ex}} = 400 \text{ nm}$ ) of HBT in different solvents

另外位于 436 和 456 nm 处的荧光峰, 既不属于 HBT 分子任何烯醇式构型发射, 也不属于酮式异构体发射, 我们认为这两个荧光峰可能是来自于 HBT 分子酮式构型被激发产生的阴离子的发射, 也称之为去质子化阴离子 (Deprotonated anion) 的发射<sup>[11]</sup>。同时 436 nm 处峰的强度由在环乙烷中最强到在乙醇溶剂中几乎消失说明溶剂极性对 HBT 顺、反烯醇式异构体或 HBT 分子去质子化阴离子的影响程度是不同的。其原因及其两峰具体归属还有待进一步深入研究。最后, 由图 4 还可以看出, 随着溶剂极性的增强 (1→5), HBT 分子受溶剂化的影响就越大, 使得酮式构型的含量相应减少, 表现为荧光强度逐渐下降, 这与上文所得结果一致。

## 3 结 论

HBT 分子在环己烷、乙醇及其二者混合溶剂中, 在常态条件下都以烯醇式和酮式异构体形式共同存在, 但烯醇式异构体占绝对优势。在环己烷溶剂中, HBT 被紫外光激发时绝大多数烯醇式构型发生 ESIPT 反应转变为酮式构型, 分子的 ESIPT 效率最大。HBT 在含有乙醇成分的溶剂中, 烯醇式构型会与乙醇分子生成分子间氢键, 形成溶剂化烯醇式构型, 阻碍了 ESIPT 反应的发生。溶剂中乙醇含量愈多, 愈不利于 HBT 分子发生 ESIPT 反应, 其 ESIPT 效率愈低。

根据 400 nm 光激发测得的 HBT 溶液的荧光光谱, 确认了吸收光谱中 400 nm 处的弱吸收来自于 HBT 分子酮式构型的吸收。在 436 和 456 nm 处的荧光峰可能来自于 HBT 分子酮式构型受激发产生的去质子化阴离子的发射。

## 参 考 文 献

- [1] Ormson S M, Brown R G. Prog. React. Kinet., 1994, 19: 45.
- [2] Dennison S M, Guharay J, Sengupta P K. Spectrochimica Acta Part A, 1999, 55: 903.
- [3] Dorte M, Jens S, Jens D, et al. Chem. Phys. Lett., 2001, 341: 56.
- [4] Wang H, Zhang H, Abou-Zied O K, et al. Chemical Physics Letters, 2003, 367: 599.
- [5] Zhang G, Wang H, Yu Y, et al. Applied Physics B, 2003, 76: 677.
- [6] Rini M, Dreyer J, Nibbering E T J, et al. Chem. Phys. Lett., 2003, 374: 13.
- [7] Balamurali M M, Dogra S K. Chem. Phys., 2004, 305: 95.
- [8] GUO Yang-xue, LI Xiang-ping, LIU Gui-qin, et al (郭阳雪, 李向平, 刘桂琴, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2005, 25(12): 2016.
- [9] Zheng J J, Guo Y X, LI X P, et al. J. Opt. A: Pure Appl. Opt., 2006, 8: 835.
- [10] Roberts E L, Dey J, Warner I M. J. Phys. Chem., 1996, 100: 19681.
- [11] Mintova S, Waele V D, Holz M, et al. J. Phys. Chem. A, 2004, 108: 10640.
- [12] Rodembusch F S, Leusin F P, Medina L F da C, et al. Photochem. Photobiol. Sci., 2005, 4: 254.
- [13] Lochbrunner S, Wurzer A J, Riedle E. J. Phys. Chem. A, 2003, 107: 10580.
- [14] Vivie Riedle R de, Waele V D, Kurtz, L, et al. J. Phys. Chem. A, 2003, 107: 10591.
- [15] Chang S M, Hsueh K L, Huang B K, et al. Surface & Coatings Technology, 2006, 200: 3278.

# The Spectra Properties of 2-(2'-hydroxyphenyl)benzothiazole in Different Solvents

ZHENG Jia-jin<sup>1, 2</sup>, ZHANG Gui-lan<sup>1\*</sup>, WU Feng<sup>1</sup>, MA Li-na<sup>1</sup>, CHEN Wen-ju<sup>1</sup>

1. Institute of Modern Optics, Nankai University, Key Laboratory of Optoelectronics Information Science and Technology, EMC, Tianjin 300071, China

2. Nanjing University of Posts and Telecommunications, College of Optoelectronics Engineering, Nanjing 210003, China

**Abstract** 2-(2'-hydroxyphenyl)benzothiazole (HBT) is a typical compound with excited-state intramolecular proton transfer (ESIPT) effect. The mechanism of the influence of the solvent polarity on the ESIPT effect of HBT was investigated by means of absorption and fluorescence spectra in different polar solvents. The absorption spectra of HBT molecule in all solvents have the similar configuration and are mainly situated in the UV region from 260 to 370 nm. The absorption peaks are located at 287 and 335 nm and have the decline trend with the increase in the solvent polarity. In addition, there is a very weak absorption band at 400 nm and it is attributable to the absorption from the keto form of HBT. Under UV excitation at 335 nm, the fluorescence spectra in all the solvents were obtained. All the fluorescence spectra exhibit dual fluorescence peaks, which are located at 385 and 512 nm respectively. The former is attributed to the emission from the HBT enol forms, named the normal fluorescence, and the latter the emission from the keto tautomer emission, named ESIPT fluorescence. The fluorescence spectra of HBT show that the intensity of the normal fluorescence is obviously increased and the intensity of the ESIPT fluorescence is decreased with enhancing the polarity of the solvents. This indicates that the strong polar solvents are not favorable to the ESIPT of HBT. Because the solvated enols in the polar solvent prevent the ESIPT from happening, the ESIPT efficiency of HBT in cyclohexane is the largest and that of HBT in ethanol is the smallest. The three fluorescence bands of HBT in different polarity solvents were observed with 400 nm excitation. One fluorescence band at ca. 510 nm is referred to as the ESIPT fluorescence. This confirms that the weak absorption at 400 nm results from the keto tautomer and the enol and keto forms can coexist under the normal condition, but the enol form is the absolutely predominant. In addition, the other two unknown fluorescent emission bands appear at 436 and 456 nm respectively. Their possible origin is the emission from the deprotonated anion of HBT keto tautomer.

**Keywords** HBT; ESIPT; Absorption spectrum; Fluorescence spectrum

(Received Feb. 2, 2007; accepted May 6, 2007)

\* Corresponding author