

有机化合物的光物理研究

XI. 芘在不同极性溶剂中的瞬态过程

陈凤启 虞群 郭燕 樊美公*

(中国科学院感光化学研究所, 北京100101)

芘是一种很好的电子转移试剂, 它既可以作为电子给体, 又可以作为电子受体。因此, 在电子转移光化学、光物理中有不少研究文章报导^[1,2], 由于其较强的荧光、较高的量子产率及较长的荧光寿命, 因而常被用作荧光探针^[3], 研究胶体分子及生物大分子的结构和功能等。利用紫外、红外、电子脉冲辐射和激光光解瞬态光导的测量方法研究芘与一些溶剂的相互作用以及在不同极性溶剂中的光离子化现象已有一些研究工作^[4-7]。本文报导芘在不同极性溶剂中的时间分辨瞬态吸收光谱的研究结果。藉对芘在不同极性溶剂中的时间分辨瞬态吸收光谱的研究, 了解芘在不同极性溶剂中的瞬态反应过程, 考查其与溶剂间在激光作用下的相互作用。

实验部分

试剂 芘(Py), 北京化工厂, 分析纯, 用前经乙醇中重结晶, 真空升华处理。乙腈, Merck试剂, 用前经P₂O₅回馏、精馏处理。正己烷, 北京五二九五二化工厂, 分析纯, 经CaCl₂干燥, 再经二次精馏处理。丙酮, 北京化工厂, 分析纯, 经CaCl₂干燥, 精馏处理。

实验方法

寿命测定: 用HORIBA NAES-1100型时间分辨荧光光谱仪测定芘在不同极性溶剂中的荧光寿命。激发光源为高压氢灯, 激发波长为340nm, 检测波长为380nm, 样品测试前充高纯氮30分钟, 以消除氧的影响。

瞬态吸收光谱测定: 用毫微秒激光光解装置测定芘在不同极性溶剂中的时间分辨瞬态吸收光谱。激发波长355nm (Q开关Nd:YAG激光器, FWHM≤5ns, 35mJ·pulse⁻¹), 溶液经通入高纯氧或高纯氮, 以考查氧对体系的影响和无氧时体系的瞬态过程。

结果和讨论

芘在不同溶剂中的荧光寿命

表1给出了芘在正己烷、环己烷、丙酮和乙腈中的荧光寿命参数。由表中结果看出: 芘-

1989年7月31日收到初稿, 11月27日收到修改稿。 国家自然科学基金会和兰州大学应用有机化学开放实验室资助项目

正己烷、苝-环己烷体系为单指数衰减；苝-丙酮、苝-乙腈体系为双指数衰减。

表1 苝在正己烷、环己烷、丙酮和乙腈中的荧光寿命参数

Table 1 Lifetime parameters of pyrene fluorescence
(room temperature, N_2 , $\lambda_{ex} = 340\text{nm}$, $\lambda_{em} = 380\text{nm}$)

Solvent	A_1	τ_1/ns	A_2	τ_2/ns	χ^2
hexane	0.424	420			1.42
cyclohexane	0.502	392			1.60
acetone	0.210	173	0.410	397	1.65
acetonitrile	0.839	12.9	0.062	315	1.46

[Py]₀ in hexane $8.7 \times 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in cyclohexane $8.7 \times 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
in acetone $3.7 \times 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in acetonitrile $4.4 \times 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

τ_i : lifetime of fluorescence A_i : pre-exponential factor χ^2 : mean error

实验数据表明，苝在极性溶剂和非极性溶剂中情况是不一样的，在非极性溶剂中，由于正己烷和环己烷无论给电子还是受电子能力都相当弱，故苝无论在基态还是在激发态都不会与其作用，因而荧光寿命呈单指数衰减。在极性溶剂中，处于电子激发态的苝，其给出电子能力和受电子能力都较基态更强，而象丙酮和乙腈极性溶剂则是受电子溶剂，可以与苝的激发单重态间发生电子转移，形成电荷转移复合物，在强极性溶剂中，电荷复合物进一步分离，形成离子自由基。因而苝在丙酮和乙腈中呈双指数荧光衰减是易于理解的。其中短寿命组分似为电荷转移复合物，而另一长寿命组分为苝的激发单重态。

苝在不同极性溶剂中的瞬态吸收光谱

1. 苝-极性溶剂体系：

图1和图2分别给出了苝-乙腈体系在充氮和充氧条件下的时间分辨瞬态吸收光谱图。

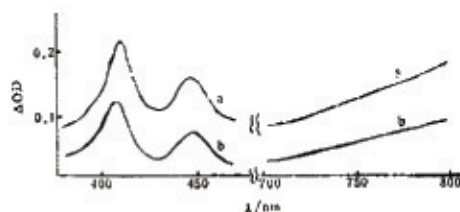


图1 苝在乙腈中的时间分辨瞬态吸收光谱(室温, 充氮)
Fig.1 Time-resolved transient absorption spectra of pyrene in acetonitrile (room temperature, N_2)
[Py] = $4.8 \times 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ a. 500ns
b. 1100ns after laser

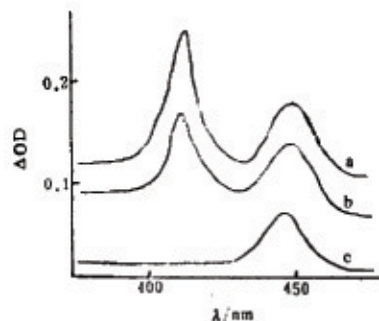
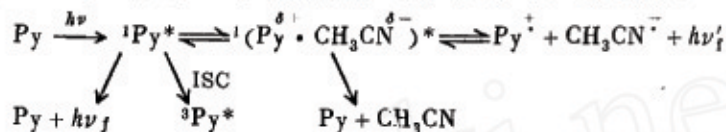


图2 苝在乙腈中的时间分辨瞬态吸收光谱(室温, 充氧)
Fig.2 Time-resolved transient absorption spectra of pyrene in acetonitrile (room temperature, O_2)
[Py] = $4.8 \times 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ a. 10ns
b. 30ns c. 100ns after laser

充氮条件下，在415和445nm处各有一个吸收峰，在700~800nm范围，曲线逐渐上升。充氧条件下，415nm的吸收峰衰减加快，当延迟时间为100ns时，该峰完全消失，而445nm所

在的吸收峰基本不变。415nm吸收峰是众所周知的芘的三重态吸收峰^[1,8]，所以当充氧时，三重态芘被氧猝灭，故415nm峰的衰减加快。445nm的吸收峰正好与文献^[9]报导的芘的正离子自由基的瞬态吸收最大值一致，表明445nm所在峰对应的组分为芘的正离子自由基。Bell等报导CH₃CN⁻的瞬态吸收最大值为1450nm^[10]，其峰较宽，至700nm左右，仍有其吸收^[11]。因而图1中在700~800范围，曲线上翘归因于CH₃CN⁻的吸收是合理的。充氧时，445nm所在峰不被氧猝灭，表明芘的正离子自由基不与氧发生作用，由此推断电子转移发生在芘的单重态，芘作为电子给体，而乙腈作为电子受体。芘-乙腈体系中芘的荧光寿命为双指数衰减(见表1)，进一步表明芘与乙腈间发生了相互作用。该反应的瞬态过程如下：



但是芘-丙酮体系的瞬态吸收光谱，只观察到了芘的三重态瞬态吸收峰(见图3)。

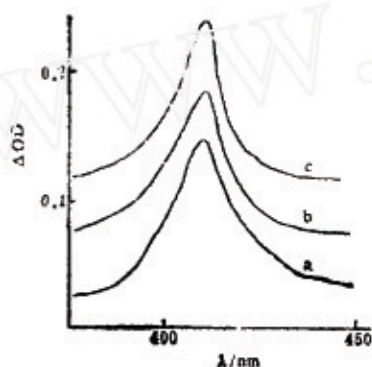


图3 芘在丙酮中的时间分辨瞬态吸收光谱
Fig.3 Time-resolved transient absorption spectra of pyrene in acetone (room temperature, N₂)
[Py] = 5.0 × 10⁻⁴ mol · L⁻¹ a. 700ns
b. 900ns c. 1100ns after laser

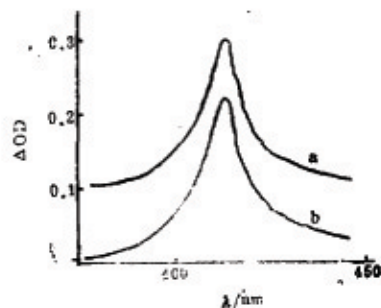
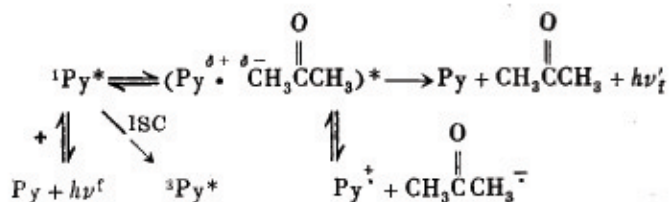


图4 芘在正己烷中的时间分辨瞬态吸收光谱(室温,充氮)
Fig.4 Time-resolved transient absorption spectra of pyrene in hexane (room temperature, N₂)
[Py] = 5.0 × 10⁻⁴ mol · L⁻¹ a. 500ns
b. 1100ns after laser

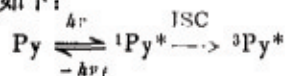
文献报导 Mataga 等人在研究芘-*N,N*-二甲基苯胺-溶剂三组分体系以及芘-溶剂二组分体系的瞬态光电导时，发现丙酮为溶剂时，两组分体系的光电导约占相应三组分体系光电导的10%左右^[11,12]，表明芘与丙酮之间可以发生电子转移反应，但这种电子转移程度较小。比较乙腈和丙酮，由于乙腈的极性大于丙酮，可以说丙酮是较弱的电子受体，其产生的芘正离子自由基很少，以至于在我们的实验条件下难于检测出来。另外，芘-丙酮体系荧光寿命测定结果与芘-乙腈体系结果类似，均为双指数衰减。根据上述分析，我们认为芘-丙酮体系有电子转移反应发生，并存在电荷转移复合物，只是现有条件无法检测。其瞬态过程表述如下：



2. 芘-非极性溶剂体系:

芘-正己烷体系的时间分辨瞬态吸收光谱见图4.

在充氮条件下, 只观测到了最大为415nm的芘三重态的瞬态吸收; 充氧时, 该吸收峰衰减加快. 测定芘-正己烷体系的荧光寿命, 其衰减为单指数, 这些结果表明芘与正己烷无相互作用. 事实上, 正己烷基本没有受电子能力, 不可能发生电子转移反应. 芘-环己烷体系与芘-正己烷体系相似. 瞬态过程如下:



参 考 文 献

- [1] Hirata, Y., Saito, T. and Mataga, N., *J. Phys. Chem.*, 1987, 91, 3119.
- [2] Slifkin, M.A., Liu, S.H., *J. Chromatogr.*, 1983, 289, 103.
- [3] Papp, S., Kracke, G., Joshi, N. and Martonosi, A., *J. BioPhys.*, 1936, 49, 411.
- [4] Nakashima, K., Koyanagi, 稯., *Photochem. & Photobiol.*, 1986, 44, 169.
- [5] Kira, A., Thomas, J.K., *J. Phys. Chem.*, 1974, 78, 2054.
- [6] Metzger, J.J., Labhart, H., *Chem. Phys.*, 1975, 11, 441.
- [7] Holroyd, R.A., Pries, J.K., Boettcher, E.H., Schmidt, W.F., *J. Phys. Chem.*, 1984, 88, 744.
- [8] Okuda, T., Meri, T. and Mataga, N., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1976, 49, 3398.
- [9] Hino, T., Akazawa, H. and Mataga, N., *J. Phys. Chem.*, 1976, 80, 33.
- [10] Bell, M., Rodgers, A. and Burrows, H.D., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 1977, 73, 315.
- [11] Nakamura, S., Kanamaru, N., Nohara, S., Nakashima, H., Saito, Y., Tanaka, J., Sumitani, M., Nakashima, N. and Yoshihara, K., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1984, 57, 145.
- [12] Taniguchi, Y., Nishina, Y., Mataga, N., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1972, 45, 764.
- [13] Taniguchi, Y., Nishina, Y., Mataga, N., *ibid.*, 1972, 45, 2923.

PHOTOPHYSICAL RESEARCH ON ORGANIC COMPOUNDS

XI. Transient Process of Pyrene in Various Solvents

Chen Fengqi Yu Qun Guo Yan Fan Meigong*

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

ABSTRACT

The transient processes of pyrene (Py) have been studied by measuring fluorescence lifetime and nanosecond time-resolved transient absorption spectra in *n*-hexane, cyclohexane, acetone, and acetonitrile. The single exponential decay for pyrene-hexane and pyrene-cyclohexane systems were observed, yet the double exponential decay were shown for the pyrene-acetone and pyrene-acetonitrile systems (Table 1 of the Chinese text). In the transient absorption spectra, the absorbance of excited triplet pyrene was observed for the four systems (Fig. 1—4, of the Chinese text). In addition, the absorption band of the pyrene cation radical, which was not quenched by O₂, was also observed for the pyrene-acetonitrile system (Fig. 2 of the Chinese text). This result clearly demonstrate that there are interaction between pyrene and acetonitrile and pyrene cation radical is formed by electron transfer from the excited singlet state of pyrene to acetonitrile. According to experimental results, the photophysical mechanism for the four systems was suggested.