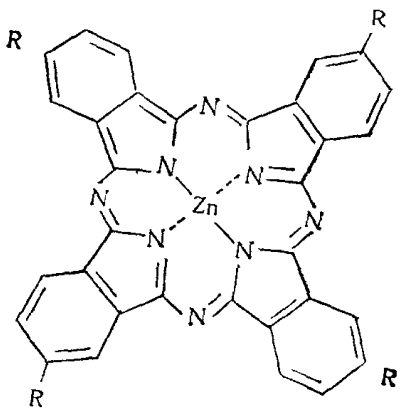
锌酞菁系列染料的荧光被电子受体淬灭的机理

沈涛　袁振利　许慧君

（中国科学院感光化学研究所，北京）

金属酞菁是一类性能稳定、价格低廉的染料．在印染工业、太阳能的利用等的研究领域中有着广泛的应用．但由于溶解度不好，在很多情况下常常限制了这类染料的进一步应用．我们合成了在环上带各种取代基的锌酞菁，使它们的溶解度得到了很大的改善．而且，根据引入的取代基的不固性质，使这一系列染料的氧化还原电位和分子轨道能级在一个较大的范围内变化着，以满足不同的应用和研究的需要．本研究测定了这类染料的氧化还原电位和它们的荧光被典型的电子受体淬灭的动力学，通过相应的计算确定了荧光淬灭的外层电子转移机理，并总结了淬灭速率常数与分子轨道能级之间的关系．



DI: R = OMe;　DII: R = OPh;
DIII: R = H;　DIV: R = SO_2NHBu

图 1

我们合成的锌酞菁系列染料的通式和编号示如图1所选的电子受体为 p-$NO_2C_6H_4CHO$ (A1) 和 p-NO_2C_6—H_4COCH_3(A2)．

一、实　　验

1. 氧化还原电位　仪器和方法详见文献[1]．染料的 DMF 溶液用 0.1 mol/l 的 LiCl 做支持电解质；而电子受体的乙腈溶液则用自己合成的 Et_4NClO_4 做支持电解质，浓度也是 0.1 mol/l．

表 1

Dye	λ_a, nm	E_a, eV	λ_e, nm	E_e, eV	E_{o-o}, eV	E_{OX}, V	E_R, V
DI	664	1.87	690	1.80	1.83	0.49	−1.12
DII	667	1.86	691	1.79	1.83	0.65	−0.95
DIII	662	1.87	685	1.81	1.84	0.72	−0.90
DIV	675	1.84	692	1.79	1.81	0.92	−0.65
E_R (A1) = −0.84 V				E_R(A2) = −0.94 V			

表中 λ_a 和 λ_e 分别为吸收和荧光发射峰的波长，E_a 和 E_e 为相应的电子伏特 (eV) 数，E_{o-o} 为染料的 o 振动基态和 o 振动激发态间的激发能，取吸收和发射的平均值．电位数值参比于 Ag/AgCl 电极．

本文 1985 年 4 月 27 日收到．

2. 荧光淬灭动力学 在 DMF 中于室温下进行. 染料浓度为 5×10^{-6}mol/l 左右; 淬灭剂的浓度从 0.005 一直到 0.2 mol/l. 所用仪器为 Perkin-Elmer LS-5 发光光谱仪. 激法波长取 606nm(淬灭剂在此波长无吸收). 激发和发射的窄缝分别为 5 nm 和 2 nm. 用剪下的图纸的重量比计算荧光的强度比. 有关的数据列于表 1.

二、结 果 与 讨 论

1. 荧光淬灭动力学 荧光淬灭的动力学数据符合 Stern-Volmer 关系[2]:

$$I_0/I = 1 + k_q\tau[\mathrm{A}],$$

式中 I_0 和 I 代表不加和加入淬灭剂时的荧光强度, k_q 为淬灭速率常数, τ 为染料的荧光寿命, [A] 是淬灭剂(这儿是电子受体)的浓度. 以 I_0/I 对 [A] 作图, 直线的斜率即为 $k_q\tau$. 数据列于表 2.

表 2

Dye	Accptr	$k_q\tau$, l/mol	n	r	k_q, 10^9l/mol·s	ΔG, eV	ΔG, kcal/mol
DI	A1	28.09	4	1.00	9.36	−0.56	−12.91
	A2	19.82	3	0.98	6.61	−0.46	−10.61
DII	A1	19.28	4	0.99	6.43	−0.40	−9.22
	A2	13.62	4	1.00	4.54	−0.30	−6.92
DIII	A1	25.41	4	1.00	8.47	−0.34	−7.84
	A2	14.66	4	0.98	4.89	−0.24	−5.53
DIV	A1	10.43	5	0.94	3.48	−0.11	−2.54
	A2	4.61	4	1.00	1.54	−0.01	−0.23

表中 n 为实验的样本数, r 为相关系数.

锌酞菁本身在不同的溶剂中的荧光寿命[3] 分别是 4.6 (Et_2O), 4.4 (EtOH), 3.0 (Me_2CO), 3.9 (OC_4H_8O) ns; 而当 R = SO_3H 时的荧光寿命为 2.9 ns[4,5]. 取这一系列染料的平均荧光寿命 τ = 3ns, 算得的荧光淬灭速率常数 k_q 也列于表 2 中.

2. 电子转移的自由能变化 在极性溶剂中, 从单线态激发给体分子到电子受体的一电子转移自由能的变化可从 Rehm-Weller 方程[6,7]算得:

$$\Delta G = E_{ox}(\mathrm{D}) - E_R(\mathrm{A}) - E_{o-o}(\mathrm{D}) - \mathrm{C},$$

这里 C 为离子对 D^+A^- 的库仑稳定能, 在 DMF 中为 0.06 eV[7]. 按此算得的 ΔG 值也列在表 2 中.

3. k_q 与 ΔG 的理论关系 电子转移的活化自由能 $\Delta G^{\neq}$ 可以从电子转移的速率常数通过下面的方程来计算[8]:

$$1/k_q = 1/k_{diff} + 10^{-11}\exp(\Delta G^{\neq}/RT),$$

这里 k_{diff} 是扩散控制过程的速率常数, 可从 Debye 关系来估计[9,10]:

$$k_{diff} = 8RT/\rho\eta,$$

ρ 是 2,000 到 3,000 之间的一个常数. 这类染料的分子大, 难于扩散, 取 ρ = 3,000. η 是溶剂的宏观粘度. 对 DMF, 在 20℃ 时 η = 0.9243 厘泊 (cp)[11]. 这样算得 $k_{diff} = 7.02\times10^9$ l/mol·s.

另一方面, 电子转移的活化自由能 $\Delta G^{\neq}$ 与电子转移自由能 ΔG 之间有下面的 Rehm-

Weller 经验关系[6]:

$$\Delta G^{\neq} = \Delta G/2 + [(\Delta G/2)^2 + \Delta G^{\neq}(0)^2]^{1/2},$$

这儿 $\Delta G^{\neq}(0)$ 是当 $\Delta G = 0$ (如电子交换)时外层电子转移的活化自由能. 已知这个数值只略微决定于溶剂和参加反应的分子类型. 在 DMF 中于室温下取 $\Delta G^{\neq}(0) = 0.1$eV, 或 2.3 kcal/mol[7].

把上面的方程式结合起来, 消去 $\Delta G^{\neq}$, 并将已知的数值代入,就可得到 k_q 与 ΔG 的函数关系, 是一条光滑的指数曲线, 如图 2. 发现实验数据分布于理论曲线的上下, 这就肯定了这类染料的荧光被电子受体淬灭的电子转移机理.

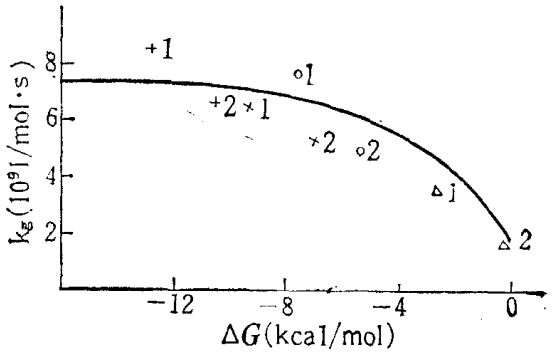


图 2

+: DI; ×: DII; o: DIII; △: DIV; 1: A1; 2: A2

4. 淬灭速率常数与分子轨道能级的关系

染料受光激发,一个电子从最高占有能级 ε_{ho} (D) 跃迁到最低空位能级 ε_{IV}(D), 通过辐射方式再回到基态时, 就会发出荧光. 这时如果激发电子被转移给电子受体的最低空位能级 ε_{IV}(A) 而不能回到染料的 ε_{ho}(D), 荧光也就随之淬灭了. 其必要条件是

$$\varepsilon_{IV}(D) > \varepsilon_{IV}(A),$$

ε_{ho} 和 ε_{IV} 都可以从化合物的氧化还原电位来估计[12]:

$$\varepsilon_{ho} = -E_{OX} - C(\text{eV}),$$

$$\varepsilon_{IV} = -E_R - C(\text{eV}),$$

其中 C 是与参比电极和溶剂有关的常数. 对 Ag/AgCl 电极来说, 在甲酰胺中为 4.30 eV, 在乙腈中为 4.70 eV. 按此可算出染料和受体的最低空位分子轨道能级,然后与 k_q 相关, 发现淬灭常数 k_q 与染料和电子受体淬灭剂的最低空位能级差 $\Delta\varepsilon_{IV} = \varepsilon_{IV}(D) - \varepsilon_{IV}(A)$ 有着近似的线性关系 ($n = 8, r = 0.91$), 即淬灭常数在一定的范围内粗略地正比于这种能级差.

参 考 文 献

[1] 沈涛, 感光科学与光化学, 1984, 4: 20.

[2] Turro, N. J., *Modern Molecular Photochemistry*, The Benjamin/Cummings Publishing Co., Inc., 1978, 247.

[3] Дмитриевский О. Д. и др., *Доклады Академии Наук СССР*, **114**(1957), 751.

[4] Darwent, J. R. et. al., *Coordin. Chem. Rev.*, 44(1982), 83.

[5] Harriman, A. and Richoux, M. C., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, **76**(1980), 1618.

[6] Rehm, D. and Weller, A., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **73**(1969), 834.

[7] Faulkner, L. R. et. al., *J. Am. Chem. Soc.*, **94**(1972), 691.

[8] Kowert, B. A. et. al., *J. Am. Chem. Soc.*, 94(1972), 5538.

[9] Bartrop, J. A. and Coyle, J. D., *Excited States in Organic Chemistry*, Wiley, London, 1975, Chap. 4.

[10] Osborne, A. D. and Porter, G., *Proc. Roy. Soc.*, **A284**(1965), 9.

[11] Riddick, J. A. and Bunger, W. B., *Organic Solvents*, 3rd ed., Wiley-Interscience, 1970, 446.

[12] Loutfy, L. O. and Sharp, J. H., *Photogr. Sci. Eng.*, **20**(1976), 165.