中 国 科 学
1991 年 12 月　　B 辑　　第 12 期

苯甲酸乙酯与三氟乙酸分子在激发态的相互作用*

白凤莲　樊　琳

（中国科学院化学研究所，北京 100080）

虞　群　叶建平

（中国科学院感光化学研究所，北京 100101）

摘　要

本文通过室温和低温下的稳态荧光及瞬态荧光的测定，研究了苯甲酸乙酯与三氟乙酸分子在激发态的相互作用．结果表明，苯甲酸乙酯与三氟乙酸分子不仅能形成双分子激基复合物，还可以形成 2:1 的三分子激基复合物．其形成途径是先形成双分子激基复合物，再与苯甲酸乙酯分子相互作用而成，而不是经过苯甲酸乙酯的二聚体．在苯甲酸乙酯的浓溶液中，还证明了二聚体的存在．所以在苯甲酸乙酯的三氟乙酸浓溶液中，同时存在着四种不同的荧光发射组分，并分别测定了它们的荧光寿命．

关键词：苯甲酸乙酯，三氟乙酸，双分子激基复合物，三分子激基复合物，二聚体

苯甲酸乙酯(EBA)是具有广泛实际用途的有机化合物，如作为高分子材料的聚合催化剂、染料分散剂等．由于它本身的荧光量子效率很低[1]，所以一般有关它的光物理过程的研究，多是作为一种荧光猝灭剂，关于它本身的光物理性质的研究[2,3]报道却很少．本文通过室温和低温下的稳态荧光及瞬态荧光的测定，研究了 EBA 和三氟乙酸(TFA)分子之间在激发态的相互作用．实验结果证明：EBA 不仅可以和 TFA 形成 1:1 双分子激基复合物，而且还可以形成 2:1 三分子激基复合物．三分子激基复合物的形成途径是经过双分子激基复合物，再与 EBA 分子作用而成，而不是通过EBA 的二聚体或激基缔合物与 TFA 作用．在 EBA 的浓溶液中，证明了二聚体的存在，而且是在基态就形成了．所以，EBA 在 TFA 浓溶液中，同时存在着四种不同的荧光发射谱带：单分子、双分子激基复合物、二聚体和三分子激基复合物谱带．并分别测定了它们的荧光寿命．

本文 1990 年 7 月 23 日收到，1991 年 7 月 6 日收到修改稿．

*国家自然科学基金和国家分子动态和稳态结构开放实验室资助项目．

一、实 验 部 分

苯甲酸乙酯为北京化工厂生产的分析纯试剂，三氟乙酸为北京化工厂生产的化学纯试剂. 以上试剂在本实验条件下无干扰荧光，未经纯化直接使用.

溶液配制及实验方法见前文[2]报道.

稳态荧光用日本日立公司出品的 MPF-4 型荧光光谱仪. 低温荧光测定用本仪器所带的燐光和低温荧光附件，在液氮温度下进行. 荧光寿命用日本 Horiba 公司出品的 NAES——1100 毫微秒荧光光谱仪进行.

二、结 果 和 讨 论

因为 EBA 的荧光量子效率很低，在三氯甲烷、乙醇、乙酸乙酯等有机溶剂中，室温下几乎测不到荧光. 我们发现，如果用冰乙酸作溶剂，荧光量子效率增加，因此选用冰乙酸作为溶剂. 图 1 中(0)为 EBA 在冰乙酸稀溶液(1×10^{-3} mol/L)中的发射光谱，峰值在 λ308nm 左右属 EBA 的单分子谱带[2]. 当在此溶液中，加入 TFA 并保持 EBA 的浓度不变，当溶液中 TFA 的浓度小于 30%(体积比)以前，EBA 的荧光增强，但谱图形状没有变化. 当 TFA 超过 30% 后，

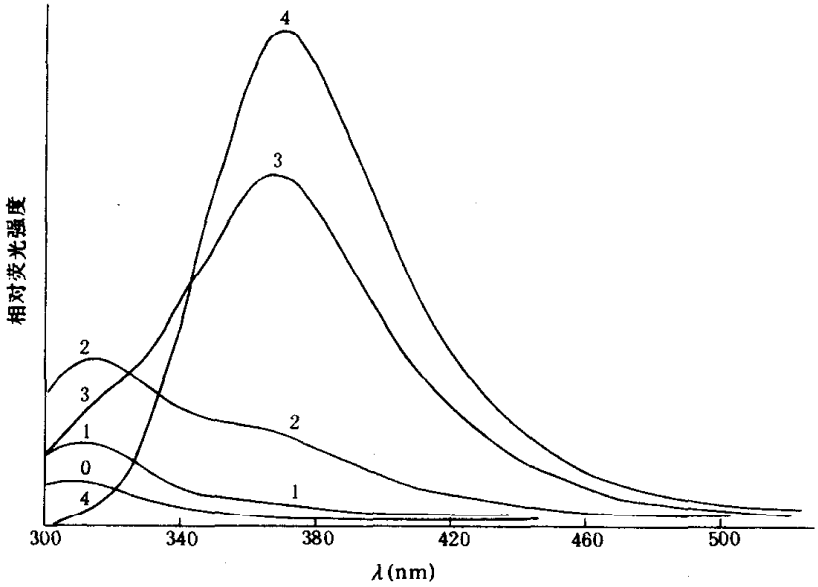

图 1 含有不同浓度TFA 的 EBA 冰乙酸溶液(1×10^{-3} mol/L)的发射光谱

(激发波长 285 nm，TFA%：0——0，1——10，2——30，3——50，4——100)

随 TFA 浓度的增加，EBA 的单分子荧光被猝灭，同时在长波出现宽而无结构的新谱带，峰值在 λ 370 nm 左右(图 1)，相对于单分子谱带红移了 5400 cm^{-1} (62 nm). 由发射波长分别为 310 nm 和 380 nm 所测得的激发光谱是一致的. 另外，由 EBA/TFA 稀溶液中 77 K 所测的发射光谱中也只有单分子谱带. 由以上这些特点说明了 EBA 与 TFA 分子相互作用形成了 1∶1 双分子激基复合物[2]. 但和一般形成双分子激基复合物不同，没有等发射点. 这是因为 TFA 的作用不只是对EBA 的猝灭作用，在 TFA 的浓度小于 30% 以前，还对 EBA 的荧光有增强效应[4]. 另外，因为 TFA 本身也是溶剂，所以随着 TFA 浓度的增加，溶剂性质发生了很大改变[5]. 因此，在 EBA 冰乙酸溶液中，加入 TFA 虽然能形成双分子激基复合物，但不出现等发

射点. 关于冰乙酸和适当浓度的 TFA 会使 EBA 的荧光增强[4],可能是因为在一定酸性介质中和溶剂笼中,EBA 分子排列趋向于一定程度的有序状态,因而有利于辐射跃迁,当 TFA 浓度增大到一定程度后,TFA 则与激发态的 EBA 之间发生了相互作用,形成了激基复合物.

在 EBA/TFA 的浓溶液(0.1 mol/L)中,加入 TFA 后,在 TFA 浓度小于30% 前,EBA 的荧光也有增加,而保持谱图形状不变;但随着 TFA 的浓度再增加,EBA 的荧光发生了猝灭,同时在长波区出现了新的荧光谱带(图 2). 新谱带是有三组分组成,一组分峰值在 λ370nm左

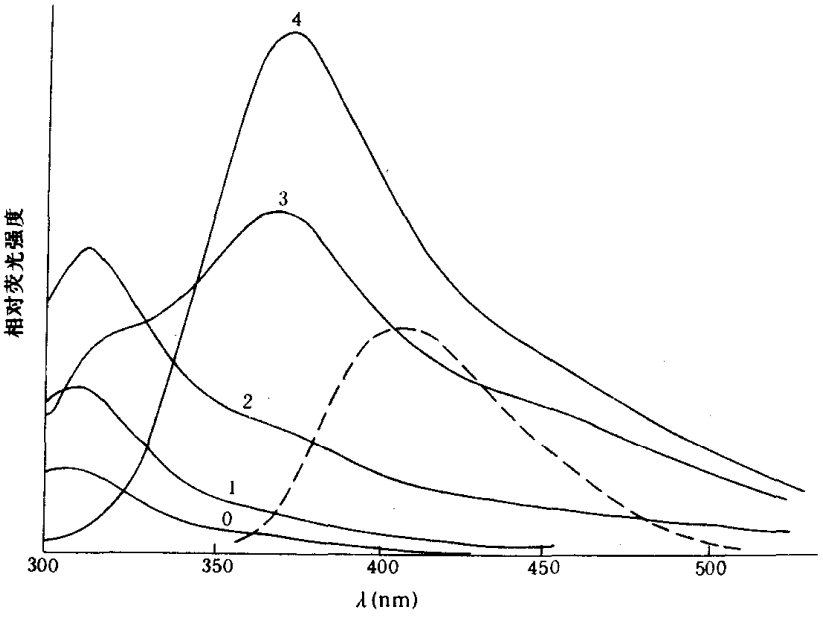

图 2　含有不同浓度TFA 的 EBA 冰乙酸浓溶液(0.1 mol/L)的发射光谱
(条件与实线同图 1,虚线：激发波长 340 nm,TFA% :100)

右,由前面的讨论已知,是属于EBA-TFA 的双分子激基复合物. 除此而外,另外在长波区还有两组分组成. 比较由发射波长 λ450nm 和 λ360nm 所得到的激发光谱(图 3)是不同的,前者多出了峰值在 λ340nm 左右的长波激发谱带. 当用λ340 nm 去激发时,可得到峰值在 λ400 nm 左右的发射谱带. 与用 285 nm 激发所得到的发射谱图不同(图 2). 显然,激发谱中的长波谱带不是 EBA-TFA 的络合谱带,因为在 EBA/TFA 的稀溶液中无此谱带. 它的出现是与 EBA 的浓度有关,只有在 EBA 的浓溶液中才出现. 为了进一步证明此谱带的来源,我们又测定了低温下的荧光光谱,低温(77K)下,EBA/TFA 浓溶液中,激发和发射光谱中也都有长波谱带,比室温下的现象更明显,而在稀溶液中没有长波谱带. 进一步证明了长波谱带是来自 EBA 在 TFA 浓溶液中的二聚体.

由 EBA 的晶体结构数据可知[6],EBA 是平面型分子,在浓溶液中,EBA 分子发生了聚集,基态下就形成了夹心式的、平行排列的二聚体[7]. 因此激发光谱中就出现了长波谱带,当用此谱带去激发时,可直接观察到二聚体的发射谱带,实验结果证明的确如此. 室温下,在 EBA/TFA 溶液中用 λ340 nm 激发,由发射波长分别为 410 nm, 450 nm, 470 nm,所测得的荧光强度随时间的衰减都符合单指数方程,荧光寿命均为 10.0±0.1 ns. 进一步证明了峰值在 λ340 nm 和 λ400 nm 的激发和发射谱带,是来自 EBA 的二聚体.

为了弄清楚在 EBA/TFA 浓溶液中更长波长区发射谱带的来源,我们采取了以下实验,由

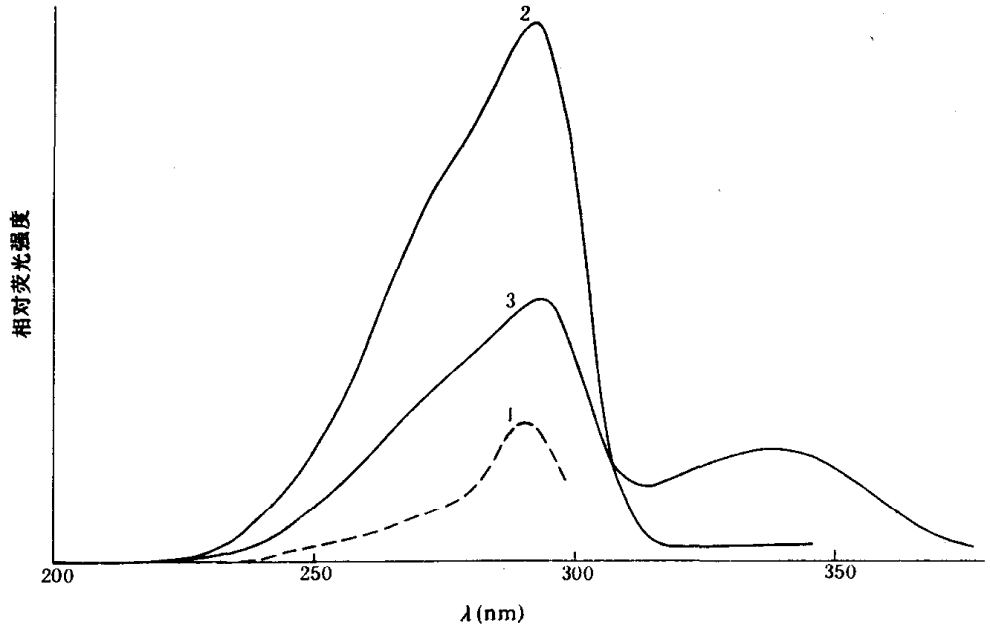

图 3 EBA/TFA 溶液(0.1 mol/L)的激发光谱

(发射波长:1 —— 310 nm,2 —— 360 nm,3 —— 450 nm)

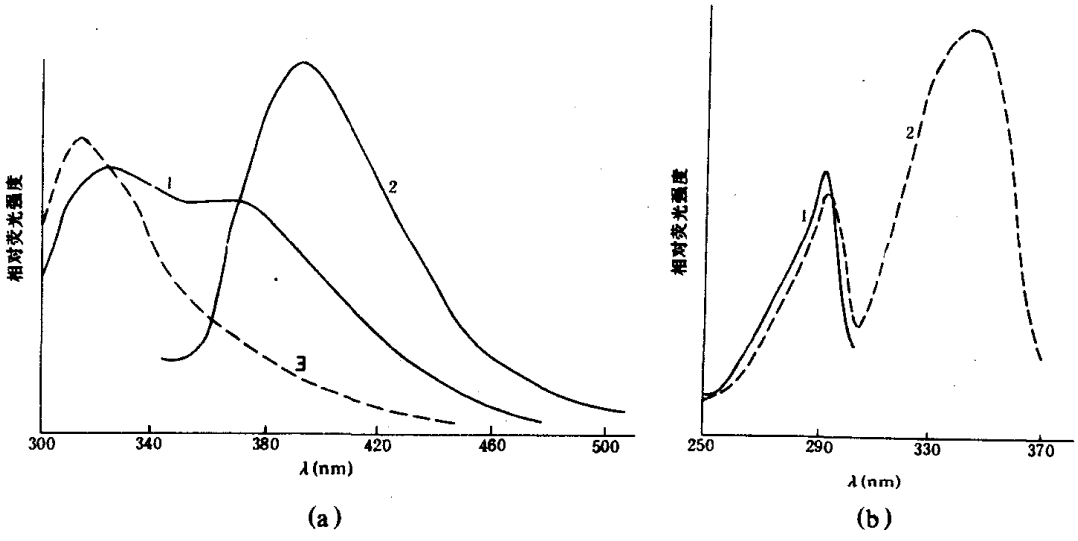

图4 EBA/TFA 浓溶液(0.1 mol/L)的低温荧光光谱

((a)发射光谱,激发波长:1 —— 290 nm,2 —— 340 nm,3 —— 285 nm,EBA 浓度为 1×10^{-3}mol/L;

(b)激发光谱,发射波长:1 —— 320 nm,2 —— 380 nm)

上面的讨论已经知道,在 EBA/TFA 稀溶液中,主要是峰值在 λ370 nm 左右的双分子激基复合物谱带,在此溶液中,再加入 EBA,随着 EBA 浓度的增加,λ370 nm 的荧光谱带被猝灭,同时在更长波长区出现了新的谱带(图5). 峰值在 λ480 nm 左右,与双分子激基复合物比较,红移了约6200 cm^{-1}(110 nm). 当以 F480/F360 (波长取在480 nm和360 nm 是为了尽量减少峰值 λ400 nm 左右的二聚体发射的影响)荧光强度之比对 EBA 的浓度作图得一直线. 由此证明,在 EBA/TFA 浓溶液中,峰值在 λ480 nm 左右的谱带是来自 EBA 和 TFA 所形成2:1三分子激基复合物[2]. 其形成途径是先形成 1:1 双分子激基复合物,然后再与 EBA 分子作用,

而不是经过 EBA 的二聚体. 在 EBA/TFA 的浓溶液中,当用 λ340 nm 激发时,只观察到二聚体的发射带(图 2 中虚线),而无激基复合物谱带,说明它不能与 TFA 作用形成三分子激基复合物.

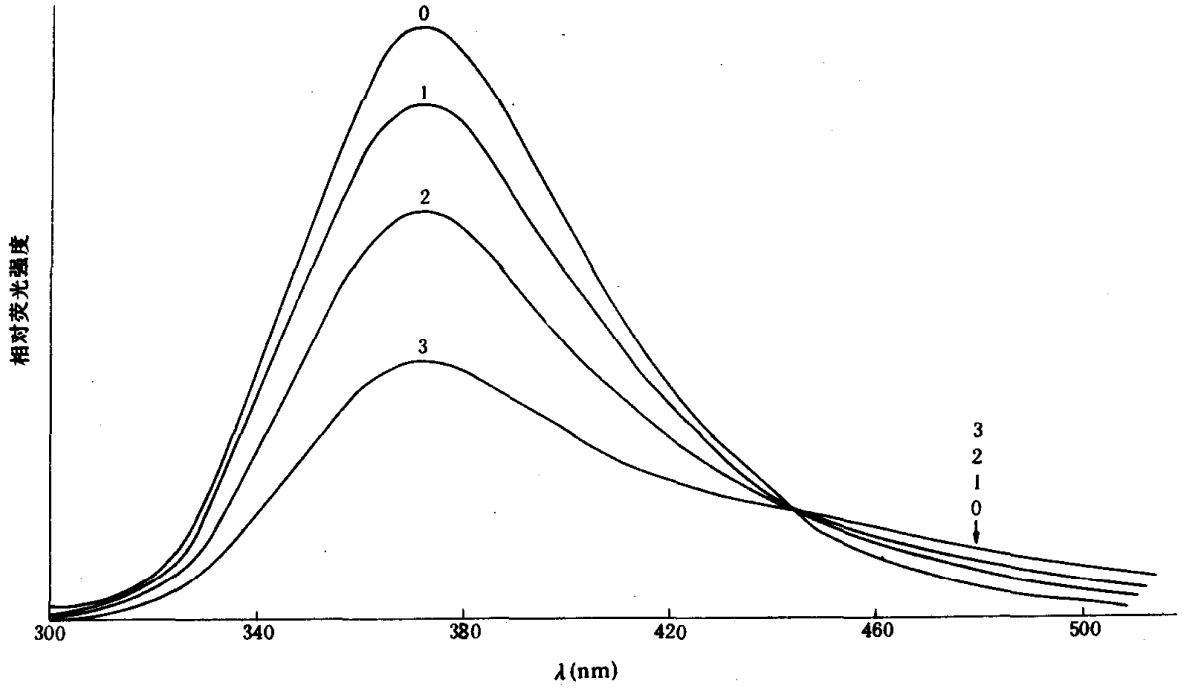

图 5　不同浓度的EBA/ TFA 溶液的发射光谱

(激发波长 285 nm ; EBA 浓度(mol/ L): 0 —— 7×10^{-3}, 1 —— 2.5×10^{-2}, 2 —— 5×10^{-2}, 3 —— 0.1)

在 EBA/TFA 的浓溶液中,同时存在着四种不同的荧光发射组分:单分子(M), 1 : 1 双分子激基复合物(E), 二聚体(D)及 2 :1 三分子激基复合物(T),并分别测出了它们的荧光寿命为 $\tau_M\approx2$ ns, $\tau_E\approx4$ ns, $\tau_D\approx10$ ns, $\tau_T\approx13$ ns .

参　考　文　献

[1] Acuna, A. U., Ceballos, A. & Molera, M. J., *J. Chem. Soc.*, Faraday Transaction, **72**(1976), 1469.

[2] 白凤莲、樊　琳、陈尚贤, 科学通报, **35**(1990), 8 :601.

[3] Ghoshal, S. K. et al., *Chem. Phys. Lett.*, **62**(1979), 503.

[4] Khasawneh, I. M. & Winefordner, J. D., *Anal. Chim. Acta*, **184**(1986), 307.

[5] 白凤莲、陈尚贤, 中国科学B 辑, 1989, 11 :1128.

[6] Eglinton, G. et al., *J. Chem. Soc.* (B), 1967, 11 :1141.

[7] Rotkiewicz, K., Leismann, H. & Rettig, W., *J. Photochem. & Photobio.* (A), **49**(1989), 347.