中 国 科 学
1990 年 8 月　　B 辑　　第 8 期

有机化合物的光物理研究

——IX. 三苯胺在不同极性溶剂中的时间分辨瞬态光谱*

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）

摘　　要

本文研究了三苯胺（TPA）在不同溶剂中的时间分辨瞬态吸收光谱，测定了三苯胺在不同溶剂中的荧光寿命．讨论了瞬态吸收峰的归属．在正已烷和乙醇中，观察到了三苯胺的三重态瞬态吸收峰（$\lambda_{max}=430$ nm）和三重态激基缔合物的瞬态吸收峰（$\lambda_{max}=625$nm）．在乙腈中，除观察 TPA 三重态和三重态激基缔合物的瞬态吸收外，还观测到 TPA^+ 的瞬态吸收峰．根据实验结果，提出了 TPA 在不同极性溶剂中的光物理瞬态过程及其与溶剂相互作用的反应机理．

关键词：三苯胺，荧光寿命，三重态激基缔合物

胺类在溶剂中的行为以及与溶剂间的相互作用的研究工作已有不少报道[1-5]．它们相互作用的本质决定于胺和溶剂的性质．一些胺与某些溶剂发生电子转移形成离子自由基对或正离子自由基，有些胺与某些溶剂在基态或激发态发生相互作用形成复合物或激基复合物，另一些胺与某些溶剂不发生相互作用，而自身相互间发生作用，形成激基缔合物．本文将报道三苯胺在不同极性溶剂中的时间分辨瞬态吸收光谱的研究结果，这有助于弄清三苯胺在光化学反应中的行为本质，阐明其光化学反应机理．

一、实 验 部 分

1. 试剂

三苯胺（Fluka 试剂，TPA），分析纯，用前经乙醇重结晶，真空升华纯化处理；乙腈（Merck 试剂），分析纯，用前经五氧化二磷回流、精馏处理；无水乙醇（天津化学试剂工厂），分析纯，经 2 次精馏处理；正已烷（北京五二九五二化工厂），分析纯，用前经氯化钙干燥，2 次精馏处理．

本文 1989 年 9 月 25 日收到，1990 年 3 月 1 日收到修改稿．
* 国家自然科学基金和兰州大学应用有机化学开放实验室资助项目．
** 通讯联系人．

2. 瞬态光谱测定和实验条件

(1) 寿命测定 用 HORIBA NAES-1100 时间分辨荧光光谱仪测定 TPA 在不同极性溶剂中的荧光寿命，激发波长为 310 nm，检测波长为 355 nm，样品充以高纯氮 30 min，以消除氧的影响.

(2)瞬态吸收光谱测定 时间分辨瞬态吸收光谱在毫微秒激光闪光光解装置上测定，激发波长为 355 nm(Q 开关 Nd: YAG 激光器，FWHM < 5 ns,35 mJ/pulse)，溶液经通入高纯氮30 min，以消除氧对体系的影响;或向溶液中通入高纯氧 30 min，以考查氧对体系的影响.

二、结果与讨论

1. 荧光寿命的测定结果

用前面提到的时间分辨荧光光谱仪采用单光子计数技术测定，经过解卷积方法计算处理可直接得到荧光寿命 (τ) 等参数. 在不同溶剂中 TPA 的荧光寿命见表 1.

表 1 三苯胺在不同溶剂中的荧光衰减参数(室温)

溶 剂	[TPA] × 10^4mol/L	A^*	τ^*(ns)	弥合度 x^2
正 己 烷	8.1	0.149	2.64	1.25
乙 醇	9.4	0.124	2.57	1.19
乙 腈	9.1	0.163	2.28	1.11

* A——指前因子，τ——三苯胺荧光寿命.

TPA 在乙腈中的荧光衰减曲线见图 1 (TPA 在乙醇和正己烷中相似)，从图中看出，TPA 的荧光衰减明显地呈单指数衰减.

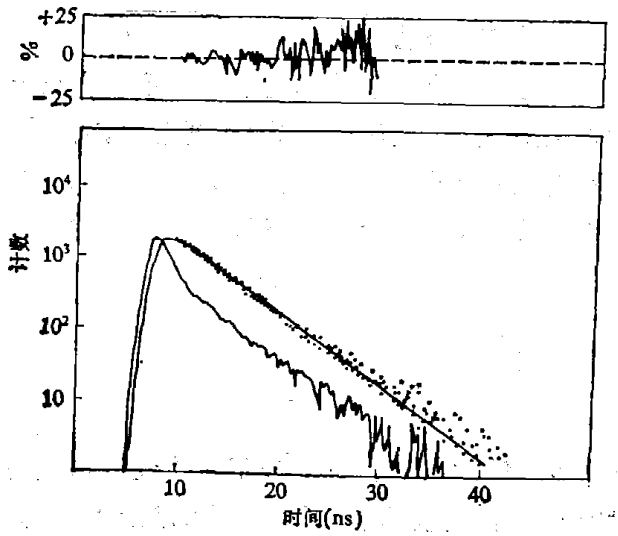


图 1 TPA 在乙腈中的荧光衰减曲线(室温)
([TPA] = 9.1 × 10^{-4}mol/L)

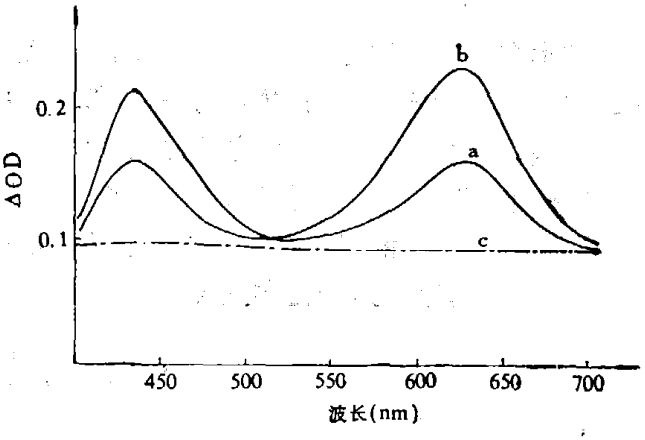


图 2 TPA 在正己烷中的时间分辨瞬态吸收光谱(室温)
([TPA] = 5.1 × 10^{-3}mol/L,延迟时间: a——100ns, b——300ns (充高纯氮 30min), c——100ns (充高纯氧 30 min))

2. TPA 在正己烷中的时间分辨瞬态吸收光谱

TPA 在正己烷中的瞬态吸收光谱见图 2. 样品分别充高纯氮和高纯氧，当样品充氮时，时间分辨瞬态吸收光谱中在 430 nm 和 625 nm 分别有两个吸收峰，随延迟时间增加，430 nm

吸收峰下降，而相应 625 nm 吸收峰增强。当样品充氧时，430 nm 和 625 nm 所在峰都完全消失。

从 430 nm 峰被氧猝灭以及 TPA 在不同溶剂中荧光寿命的测定结果来看，430 nm 吸收峰将归属于 TPA 的三重态瞬态吸收；时间分辨瞬态吸收光谱表明，当延迟时间为 300 ns 时，430 nm 的吸收峰仍然存在，这就排除了 430 nm 吸收峰为 TPA 单重态 $S_1 \rightarrow S_n$ 吸收的可能性，430 nm 峰被氧猝灭，更进一步说明这一吸收峰为 TPA 的 $T_1 \rightarrow T_n$ 吸收。625 nm 峰随延迟时间的增加而增强，相应地 430 nm 峰减弱，充氧时，625 nm 与 430 nm 峰同时消失，表明 625 nm 峰对应的组份与 430 nm 峰对应的组份有一定的关系。由于正己烷受电子能力很弱，在溶剂和 TPA 之间发生电子转移的可能性很小，故 625 nm 吸收峰不可能为 TPA^+ 的瞬态吸收，其合理的归属应为 TPA 三重态激基缔合物的瞬态吸收，这种转化符合自旋守恒原理。其瞬态形成过程为：

$$TPA \xrightarrow{h\nu} {}^1TPA^* \xrightarrow{ISC} {}^3TPA^* \xrightarrow{TPA} {}^3(TPA \cdot TPA)^*.$$

3. TPA 在乙醇中的瞬态过程

实验结果与 TPA 在正己烷中类似，即充氮条件下，在 430 nm 和 625 nm 有两个吸收峰，并且随延迟时间的增加，625 nm 吸收强度随着 430 nm 吸收峰的下降而上升；充氧条件下，430 nm 和 625 nm 吸收峰都消失。Hirata 等人研究 N, N, N′,N′-四甲基对苯二胺时[4]，在乙醇中检测到溶剂化电子的瞬态吸收光谱，其吸收范围在 650 nm 以上区域。然而在我们的实验条件下，未能观察乙醇溶剂化电子的吸收峰，根据目前的结果，我们初步认为 TPA 在乙醇和正己烷中的瞬态过程基本是一致的，这可能是由于 TPA 的离子势 ($I_P = 7.6$ eV)[6] 比 N, N, N′,N′-四甲基对苯二胺 ($I_P = 6.33$eV)[7] 大，由此相比之下，得到 TPA 给出电子的能力弱的原因。

4. TPA 在乙腈中的瞬态吸收光谱

图 3 给出了 TPA 在乙腈中充氮、充氧条件下时间分辨瞬态吸收光谱。

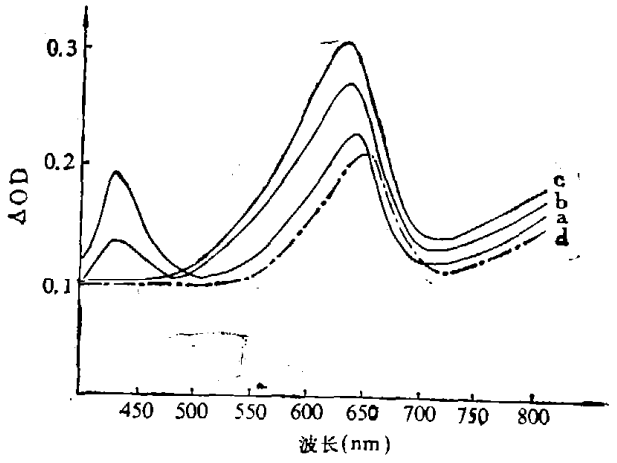


图 3　TPA 在乙腈中的时间分辨瞬态吸收光谱(室温)([TPA] = 3.2×10^{-3}mol/L，延迟时间：a——20 ns，b——500ns，c——1100 ns (充高纯氮 30 min)，d——500ns(充高纯氧 30 min))

在充氮条件下，于 430 nm 处有一吸收峰，此外在 500—700 nm 范围有一较宽的吸收峰。当充氧时，430 nm 吸收峰消失，而 500—700 nm 的吸收峰仍然存在，只是相同延迟时间，较充氮条件下其强度有所减弱。这一结果表明 TPA 在乙腈中和在正己烷中的瞬态过程是不一样的，430nm 吸收峰为 TPA 的三重态 $T_1 \rightarrow T_n$ 吸收峰，这与其在正己烷中是相同的，但 500—700 nm 范围的吸收峰与 430 nm 峰对氧给予的影响呈现不同的情况，因而不能简单地把 500—700 nm 的峰与 430 nm 峰相对应。在 TPA 和在乙腈体系中，由于乙腈是强极性溶剂，可用作电子受体，而 TPA是电子给体，当其受光激发后，由于电离势减小，给电子倾向更大，因此在 TPA 激发态分子和乙腈分子间发生电子转移是可能的。Bell 等报道 CH_3CN^- 的最大吸收在 1450 nm 处[8]，在 700 nm 以上就有其吸收产生[5]。由于我们实验装置所限，不能直接观测到 CH_3CN^-

的最大吸收峰，可确实观察到了 700—800 nm 区域瞬态吸收曲线上跷的现象(图 3)。因此，将 500—700 nm 范围的吸收峰归因于 TPA^{+} 的吸收是合理的；对图 3 进一步分析发现，充氮条件下，430 nm 吸收峰强度随延迟时间增长而下降，相应地 500—700 nm 范围吸收峰强度上升，并且其最大吸收向短波区移动，而且充氧时，最大吸收与之不同，这表明 500—700 nm 范围的吸收峰不单是 TPA^{+} 的吸收所引起的，还包含了 TPA 三重态激基缔合物的吸收成分，即 500—700 nm 范围的吸收峰实际上是由于 TPA^{+} 和 TPA 三重态激基缔合物重叠吸收共同引起的。据上述分析，TPA 在乙腈中的瞬态过程如下：

$$\begin{array}{l} TPA \xrightarrow{h\nu} {}^{1}TPA^{*} \xrightarrow{CH_3CN} (TPA^{+}\cdots CH_3CN^{-}) \rightarrow TPA^{+} + CH_3CN^{-} \\ \qquad\quad \Big| {\scriptstyle ISC} \\ \qquad\quad \longrightarrow {}^{3}TPA^{*} \xrightarrow{TPA} {}^{3}(TPA \cdot TPA)^{*}. \end{array}$$

参 考 文 献

[1] Richard, J. T. & Thomas, J K., *J. Chem. Soc., Trans. Faraday Soc.*, **66**(1970), 621.
[2] Kohler, G., *J. Photochem.*, **35**(1986), 189.
[3] Nakamura, S. et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**(1984), 145.
[4] Hirata, Y. & Mataga, N., *J. Phys. Chem.*, **87**(1983), 3190.
[5] ————, *ibid.*, **88**(1984), 3091.
[6] Beeker, F., *Chem. Ber.*, **86**(1953), 1150.
[7] Kaufman, Frank B., *J. Am. Chem. Soc.*, 98(1976), 5339.
[8] Bell, I. P., Rodgers, M. A. J. & Burrows, H. D., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **73**(1977), 315.