中 国 科 学 (B 辑)
第 26 卷 第 2 期 SCIENCE IN CHINA (Series B) 1996 年 4 月

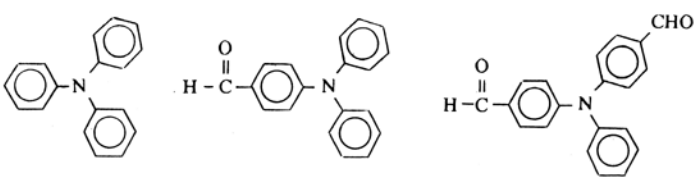
三苯胺衍生物光物理性质的研究*

莫亦明 白凤莲** 张德清 王竹庭 朱道本
(中国科学院化学研究所,北京 100080)

摘要 研究了 4- 醛基 - 三苯胺(FTA)和 4, 4′- 二醛基 - 三苯胺(BTA)的光谱性质. 由于这两种化合物的共轭体系中既有电子给体(胺基)又有电子受体(醛基),它们在激发态发生分子内扭曲的电荷转移(TICT). 通过对 FTA 和 BTA 的荧光发射的溶剂效应、温度效应、粘度效应以及低温 77 K 荧光的研究,发现 FTA 和 BTA 在极性溶剂中的荧光发射谱带中包含了光诱导电荷转移(ICT)和 TICT(A 带)2 个组分,而在非极性溶剂中只有 ICT 带(B 带),并讨论环境对 TICT 态的影响. 另外,荧光猝灭方法也证实了这一点.

关键词 分子内扭曲的电荷转移 $E_T(30)$ 温度效应 粘度效应

三苯基胺(TPA)不仅是重要的有机染料,而且可以作为载流子输运层的材料,因而研究三苯胺及其衍生物的光物理过程对理解光导机理等有实际的意义. 当苯环上接上受体基团,如 FTA 和 BTA, 分子中带有给体和受体基团,这类化合物有可能作为有机分子电子学功能材料,如光电转换材料、有机非线性光学材料[1]、光电子信息存储材料、荧光探针分子[2] 等. 而这些应用都与它们的光诱导电荷转移性质密切相关. 因而研究它们的光物理性质,从分子水平上认识光诱导电荷转移作用,对于理解它们的功能性质和应用探索都是十分重要的.



TPA FTA BTA

Dobkowski 等人[3, 4] 报道了对 - 二甲基胺基苯甲醛(DMABA)的荧光发射有双峰,并把这双峰归结为 2 个态的发射: 最初平面的激发态(B* 态)和 C-N 键扭转形成的电荷转移态(TICT 态,也称 A* 态).

1995-04-20 收稿, 1995-09-26 收修改稿
*国家自然科学基金和中国科学院光化学开放实验室资助项目
**联系人

1　实验部分

TPA 为北京化工厂生产的，经 3 次重结晶；FTA 和 BTA 是由本实验室合成的[5]，并经元素分析，IR 和 NMR 等方法表征；所有溶剂均为市售分析纯．

吸收光谱用日本 Hitachi 340 分光光度计测定；稳态荧光光谱用日本日立公司出品的 MPF-4 荧光光谱仪测定；瞬态荧光是在日本 Horiba 公司出品的 NAES-1 100 纳秒荧光光谱仪上测定的．若非指定，所有都是在室温 (20℃) 下进行的，溶液的浓度为 1×10^{-5} mol/L.

2　实验结果与讨论

首先，我们测定了 TPA，FTA 以及 BTA 在不同溶剂中的吸收和荧光发射谱 (表 1)．这 3 种化合物的吸收峰峰形及最大吸收峰值在不同溶剂中的变化很小，它们的荧光峰峰形与激发波长没有明显的关系．

表 1　TPA，FTA 和 BTA 在不同溶剂中的最大吸收峰位、荧光峰峰位及荧光寿命

溶剂	$E_T(30)$	TPA		FPA			BPA		
		λ_{ab}^{max}/nm	λ_{em}^{max}/nm	λ_{ab}^{max}/nm	λ_{em}^{max}/nm	τ/ns	λ_{ab}^{max}/nm	λ_{em}^{max}/nm	τ/ns
环己烷	31.2	300	356	352	404	0.1	372	398	0.13
苯	34.5		362	358	455		378	424	
四氢呋喃	37.4		359	356	468		378	440	
乙酸乙酯	38.1	300	360	354	483	6.39	372	445	2.76
二氯乙烷	41.9		362	359	515	6.05	380	471	4.60
乙腈	46.0			352	532		375	505	

从图 1 和表 1 可以看到，TPA 溶剂效应很弱，而 FTA 和 BTA 有较强的溶剂效应，三者的荧光在环己烷这样非极性溶液中都有微弱的结构，如荧光峰较尖、有肩峰．当溶液极性加大时，TPA 荧光有较小的红移，但对于 FTA 和 BTA，则红移很大交逐渐失去振动结构．FPA 和 BTA 荧光峰的半高宽 $\Delta\nu_{1/2}$ 也有很大变化，在环己烷溶液中分别为 2 610 和 1 970 cm^{-1}，而在乙酸乙酯 (EA) 溶液中变为 3 889 和 3 586 cm^{-1}．另外，随着溶剂极性增大，FPA 和 BTA 荧光量子产率的变化是先增大，然后又减小．从表 1 还可以看到，FTA 和 BTA 的荧光寿命，在环己烷都较小，约为 0.1 ns，而在极性溶剂中则较大，如在 EA 中分别为 6.39 和 2.73 ns.

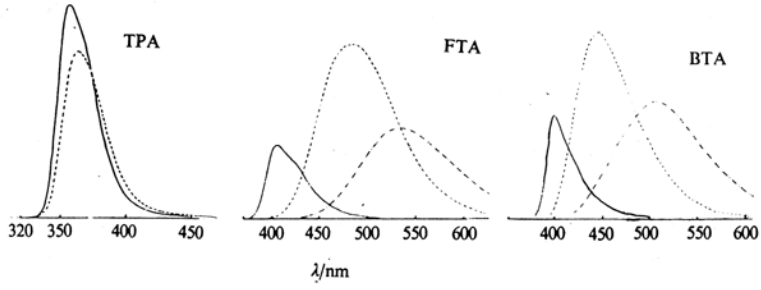


图 1　各样品的荧光发射谱

——为 TPA，FTA，BTA 为环己烷；·····为乙酸乙酯；— · — 为乙腈

以上现象都是由它们不同的分子结构引起的. TPA 是一个全对称分子,分子极性小,与溶剂分子相互作用很弱,因此溶剂氛对它的荧光影响较小. 但 FTA 和 BTA, 由于它们的分子中既有电子给体又有电子受体,是强的极性分子. 在非极性溶剂中,其荧光发射谱属于光诱导电荷转移谱(ICT), Stokes 位移也小. 但在极性溶剂中,溶质受溶剂分子很强的相互作用,产生分子内扭曲的电荷转移态(TICT)[6]. TICT 态的极性比 ICT 态大,因此在极性溶剂中,TICT 更能稳定存在,荧光主要是 TICT 态的发射,荧光寿命也会延长. 由于 TICT 态的结构特点,其荧光峰的最大发射峰值依赖于溶剂的极性,实验结果表明,荧光峰位的波数 ν_{max}/cm^{-1} 与溶剂的极性参数 $E_T(30)$[7] 呈线性关系(图 2).

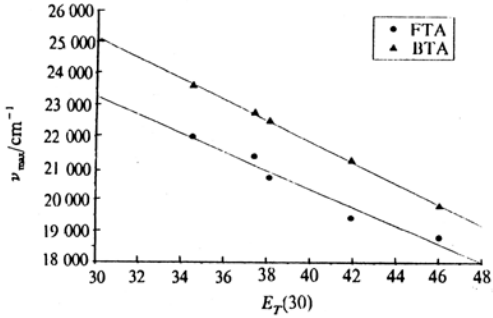


图 2 FTA 和 BTA 荧光发射光谱的峰位波数值 ν_{max} 与溶剂的 $E_T(30)$ 的关系

为了进一步了解分子激发态的性质,我们对 FTA 和 BTA 在极性溶剂中荧光光谱的温度及粘度效应进行了考察. 在实验的温度范围内(20 ~ 60℃),随着温度的升高, FTA 和 BTA 的荧光峰有蓝移现象,这说明在一定的温度范围内,处于激发态的 ICT 态和 TICT 态存在一个热平衡((1)式),温度升高使平衡向 ICT 态(B* 态)移动.

$$\begin{array}{ccc} & \overset{k_{BA}}{\rightleftharpoons} & \\ B^* & & A^*(TICT) \\ & \underset{k_{AB}}{\rightleftharpoons} & \\ k_{fB}\ \ k_{nrB} & & k_{fA}\ \ k_{nrA} \end{array} \tag{1}$$

荧光峰对溶剂粘度 η 的依赖关系可用(2)式表示,当 η 逐渐加大时,荧光峰发生蓝移, k_{BA} 变小,使(1)式的平衡向左移动,即荧光峰蓝移. 这与实验现象相吻合.

$$k_{BA}^{-1} = C \cdot \eta^x,\ 0.5 < x < 1. \tag{2}$$

FTA 和 BTA 的荧光可以被电子受体, N- 苯甲酰苯胺(BA)所猝灭,荧光在被猝灭的同时,峰位发生红移现象(图 3). 这也说明了在极性溶剂中的荧光发射谱中既有 ICT 态,又有 TICT 态, BA 对这 2 个态都有猝灭. 但对 ICT 态的猝灭常数 K_{SV} 要比 TICT 态大,因而导致峰位的红移.

由于 FTA 和 BTA 的氮上有几个苯环,在极端条件下,如液氮温度 77 K, C—N 间的扭转受到限制,无法形成 TICT 态,而只有 ICT 态. 表 2 列出了在 77 K 时的荧光发射峰值. 与室

表 2 不同溶剂中, FTA 和 BTA 在室温与 77 K 时的荧光峰峰位 λ_{max}/nm 的比较表

溶剂	FTA			BTA		
	乙酸乙酯	四氢呋喃	二氯乙烷	乙酸乙酯	四氢呋喃	二氯乙烷
室温	483	468	515	445	440	471
77 K	420	422	430	411	414	430

温下相比较，77 K 时，荧光峰蓝移许多，并且受溶剂的影响不大，荧光发射谱主要是 ICT 的发射，在长波外的 TICT 峰消失．

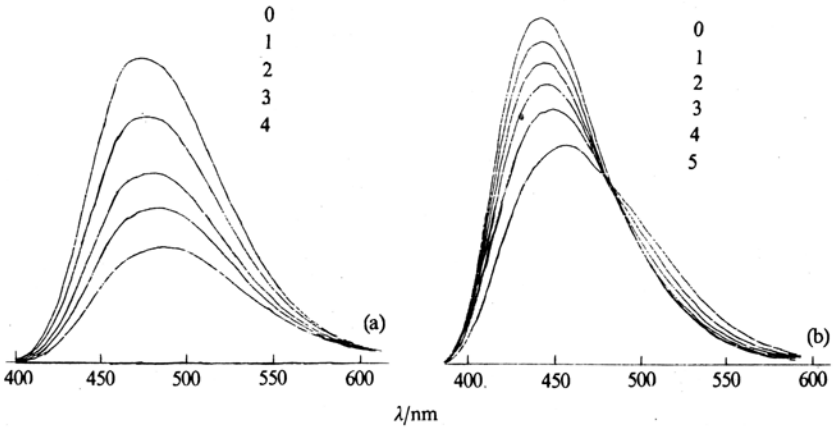


图 3　FTA (a) 和 BTA (b) 在乙酸乙酯溶液中的荧光被 BA 所猝灭图

BA 的浓度为：(a) 0 为 0 mol/L；1 为 5.18×10^{-3} mol/L；2 为 11.47×10^{-3} mol/L；3 为 22.48×10^{-3} mol/L；4 为 46.75×10^{-3} mol/L；(b) 0 为 0 mol/L；1 为 2.54×10^{-3} mol/L；2 为 7.43×10^{-3} mol/L；3 为 16.57×10^{-3} mol/L；4 为 31.68×10^{-3} mol/L；5 为 69.56×10^{-3} mol/L

3　结论

从 FTA 和 BTA 荧光光谱的性质可以看出，室温下，FTA 和 BTA 在极性溶剂中的荧光发射谱中既有 ICT 谱带又有 TICT 谱带，而在极端条件77 K 只有 ICT 带．

参　考　文　献

1 Singer K D, Sohn J E, King L A *et al*. Second-order nonlinear-optical properties of donor- and acceptor-substituted aromatic compounds. J Opt Soc Am B, 1989, 6(7): 1 339～1 350

2 Rafik O Loutfy. Fluorescence probes for polymer free-volume. Pure Appl Chem, 1986, 58: 1 239～1 248

3 Dobkowski J, Kirkor-Kamińska E, Koput J *et al*. Excited and ground state conformations of *p*-dimethylamino-benzaldehyde and *p*-dimethylaminoacetophenone. J Lumin, 1982, 27: 339～355

4 Dähne S, Freyer W, Teuchner K *et al*. Dual and multiple fluorescence mechanisms of *p*-dimethylaminobenzaldehyde and its trimethylene-bridged double molecule. J Lumin, 1980, 22: 37～49

5 Cyril D. Wilson. US patent, 2 558 285. 1951-06-26

6 Rettig W. Charge separation in excited states of decoupled system-TICT compounds and implications regarding the development of new laser deyes and the primary processes of vision and photosynthesis. Angew Chem Int Ed Engl, 1986, 25: 971～988

7 Reichardt C. Solvent Effects in Organic Chemistry. New York: Weinheim Verlag Chemie, 1979. 242～244