

偶氮化合物的电子光谱研究

—— β -萘酚偶氮苯类化合物的 吸收光谱和发射光谱

樊美公 周亚琳

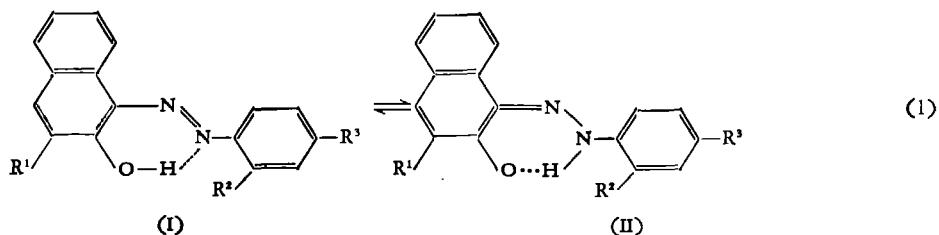
(中国科学院感光化学研究所, 北京)

摘 要

本文研究了八个 β -萘酚偶氮苯类化合物的吸收光谱和发射光谱。在同一分子中分别研究了 $n \rightarrow \pi^*$ 和 $\pi \rightarrow \pi^*$ 激发及其发射过程。讨论了分子内和分子间的激发态能量转移, 以及分子结构和溶液 pH 值对电子光谱的影响。用量子化学的基本概念对实验结果进行了定性的理论分析。

在研究有机分子的电子光谱中, 偶氮化合物是具有代表性的, 文献中已经有过一些报道^[1-4]。在这类化合物中, 既含有 π 电子, 也含有 n 电子, 这就便于研究不同电子态的激发和发射, 以及它们之间的互相作用问题。

在偶氮化合物的电子光谱研究中, 我们选用 β -萘酚偶氮苯类做对象, 这是因为它们作为染料, 已经获得了十分广泛的用途。它们的结构都是比较简单而具有代表性的。



在早期的发射光谱研究中, 由于偶氮化合物的光异构化反应非常快, 因而很难观察到它们的发光现象。近年来的研究工作指出, 在分子中引入一些特定的化学基团, 使之不能进行反-顺异构化反应或者大大降低异构化反应的速度, 使之不能有效地与发射速度相竞争时, 则可能观察到荧光光谱。其中包括环状偶氮化合物^[5-7], 羟基偶氮化合物^[8,9], 最低激发态为 $S_1(\pi, \pi^*)$ 态的芳族偶氮化合物^[10]和含有巨大位阻基团的偶氮化合物^[11]等。

在我们所研究的八个化合物中只有化合物 1 报道过吸收光谱数据^[12], 而荧光光谱和磷光光谱还没有见诸文献报道。

本文的目的在于研究这类化合物的吸收光谱和发射光谱的规律性, 并从光谱数据进一步讨论它们的激发过程和发射态的电子构型, 所得结果对于从微观的角度讨论化合物的颜色也是很有帮助的。

一、结果与讨论

1. 吸收光谱

测定分子的吸收光谱就是记录分子中的电子受光激发的过程, 以 M 代表分子:



在可见光和近紫外光范围内, 电子的激发主要有二种类型, 即 $n \rightarrow \pi^*$ 和 $\pi \rightarrow \pi^*$ 激发。现就我们的实验结果分别予以讨论。

(1) $n \rightarrow \pi^*$ 激发 根据 Rau 等人^[1,2]提供的数据, 二芳基偶氮化合物的 $n \rightarrow \pi^*$ 激发所需要的波长都在 450 毫微米左右。在我们所研究的化合物中, $n \rightarrow \pi^*$ 激发的波长移至 400 毫微米左右, 结果见表 1 及图 1。 $n \rightarrow \pi^*$ 激发波长兰移的原因, 主要是由于偶氮基的邻位有羟基, 氢与非键电子对可以形成氢键, 结果使非键轨道能量降低。降低的数量恰好与氢键的键能相当, 近似等于 7 仟卡/克分子。

一般羰基化合物中, $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁的几率是很低的 ($\epsilon_{\max} < 10^2$), 但在这类偶氮化合物中, 由于 ${}^1(n, \pi^*)$ 态和 ${}^1(\pi, \pi^*)$ 态的能差较小, 有利于它们的相互作用, 这时的 (n, π^*) 态可以用波函数(3)表示^[13]。

表 1 偶氮化合物的吸收光谱数据^a

化合物	分 子 结 构			C $\times 10^{-5}$ (M/l)	$n \rightarrow \pi^*$			$\pi \rightarrow \pi^*$		
	R ¹	R ²	R ³		$\lambda_{\max}$ (毫微米)	$\epsilon_{\max}$ $\times 10^4$	f^b	$\lambda_{\max}$ (毫微米)	$\epsilon_{\max}$ 10^4	f^b
1	H	—NO ₂	—NO ₂	3.844				475	2.077	0.42
2	H	—Cl	—NO ₂	4.516				478	2.910	0.59
3	H	—NO ₂	—CH ₃	5.400	398	1.000	0.25	510	2.643	0.41
4	H	—CH ₃	—NO ₂	2.668	400	0.780	0.22	514	2.010	0.36
5	—CONH 	—NO ₂	—CH ₃	2.346	403	0.984	0.27	528	2.670	0.45
6	—CONH 	—CH ₃	—NO ₂	3.080	400	0.990	0.32	515	2.370	0.41
7	—CONH 	H	H	3.223	401	1.303	0.29	520	3.375	0.53
8	—CONH 	H	x	1.557	400	0.674		575	3.085	0.76

x 取代基为 —NH——OCH₃, a. 以 CHCl₃ 为溶剂 b 振子强度^[13] $f = 4.9 \times 10^{-9} \epsilon_{\max} \Delta \bar{\nu}_{1/2}$

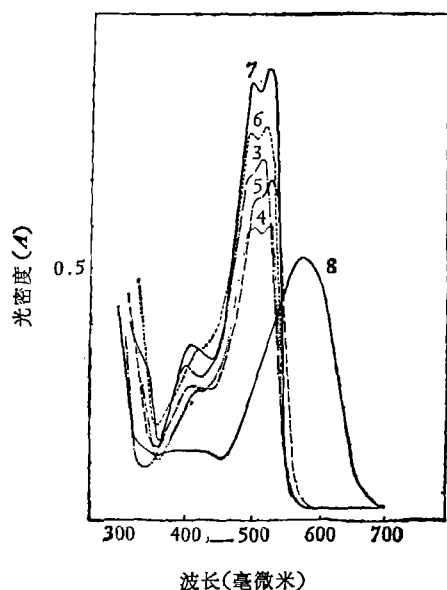
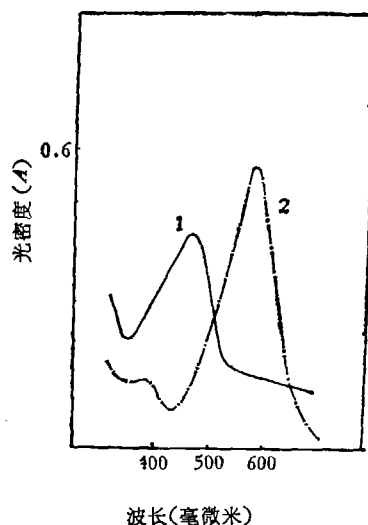


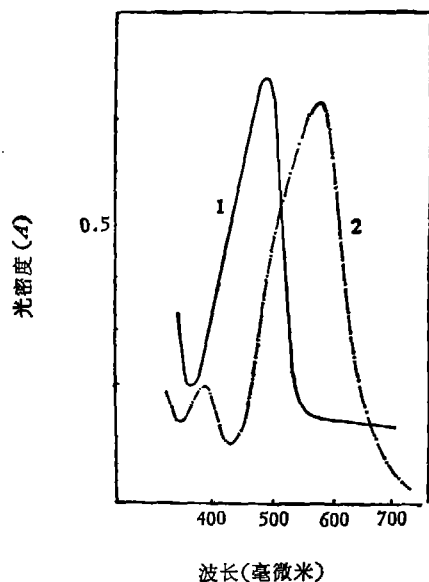
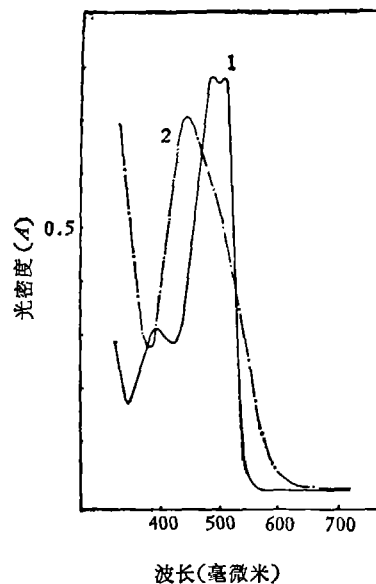
图1 偶氮化合物的吸收光谱

图2 化合物1的吸收光谱
(1—EtOH, 2—EtOH(KOH))

$$(n, \pi^*) \rightarrow \psi(s_1) = \psi(n, \pi^*) + \lambda \psi(\pi, \pi^*) \quad (3)$$

一级 零级 (n, π^*) 零级 (π, π^*)

$\psi(n, \pi^*)$ 和 $\psi(\pi, \pi^*)$ 分别代表零级波函数, 即纯的 ${}^1(n, \pi^*)$ 态和 ${}^1(\pi, \pi^*)$ 态它们相互作用之后, 即得一级的 (n, π^*) 态 (混合态), 用 $\psi(s_1)$ 代表。 λ 为混合系数, 二个互相作用的激发态之间的能差, ΔE , 是决定 λ 大小的主要因素之一, ΔE 越小, λ 则越大。

图3 化合物2的吸收光谱
(1, 2 同图2)图4 化合物7的吸收光谱
(1, 2 同图2)

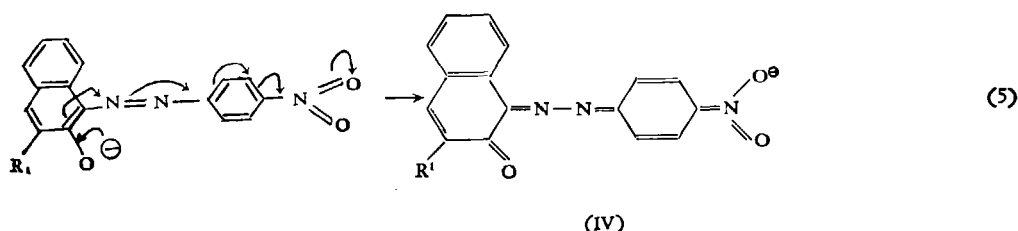
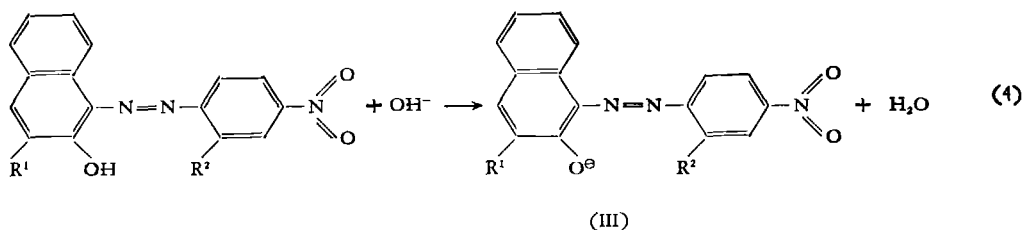
其次, 由于 $n \rightarrow \pi^*$ 和 $\pi \rightarrow \pi^*$ 的吸收带接近, 结果它们之间出现了部分重叠。这种情况在化合物 1 和 2 中更为突出。 $n \rightarrow \pi^*$ 的吸收带几乎完全被 $\pi \rightarrow \pi^*$ 吸收带所掩盖, 结果见图 2 和图 3 中的实线。

由于以上两个原因, 使 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁的克分子消光系数大大增加 ($\epsilon_{\max} \geq 10^4$), 因而振子强度和跃迁几率也相应的增加, 从振子强度的数值可见, 通过这种轨道之间的混合作用, 使本来禁阻的跃迁变为允许的。

(2) $\pi \rightarrow \pi^*$ 激发 在没有取代基的二芳基偶氮化合物中, 第一 $\pi \rightarrow \pi^*$ 吸收带大都在 320 毫微米左右。由于引入了羟基等基团, 结果延长了共轭键的长度, 与此同时, 也增加了共轭的强度, 结果导致了 $\pi \rightarrow \pi^*$ 吸收峰移至 475 至 575 毫微米之间, 使 $\pi \rightarrow \pi^*$ 激发所需要的能量反而比 $n \rightarrow \pi^*$ 激发所需要的能量小了。这和 Kroner 等人^[14]在偶氮苯中取代效应的量子化学计算结果是类似的。

(3) pH 值的影响 当分子中有硝基时, 在碱性条件下, $\pi \rightarrow \pi^*$ 吸收峰大大红移。而 $n \rightarrow \pi^*$ 吸收峰的位置变化不大, 只是由于溶剂极性的增加, 使之稍有兰移。结果见图 2 和图 3 的虚线。

$\pi \rightarrow \pi^*$ 红移的原因, 我们认为, 这是因为酚型羟基具有相当的酸性, 可以与碱进行反应, 导致共轭链加强的结果, 如方程式 (4) 和 (5) 所示。

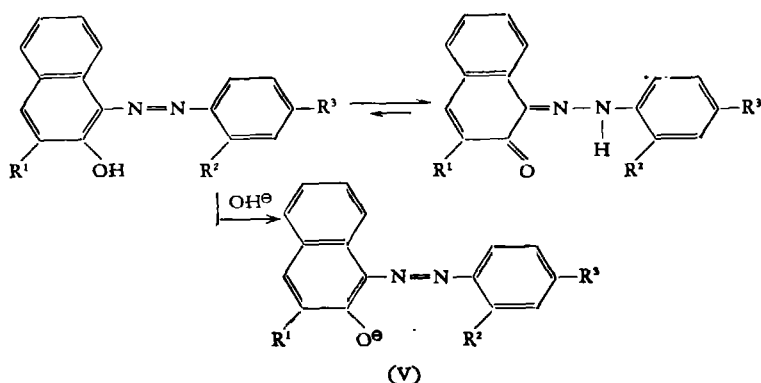


在碱性条件下所测得的硝基化合物的吸收光谱应该是结构 IV 的吸收光谱, 因为结构 IV 比 III 稳定。

在不含硝基的化合物中, 在碱性条件下, $\pi \rightarrow \pi^*$ 的吸收峰兰移, 以化合物 7 为例, 见图 4。我们认为这是纯偶氮型 (V) 吸收的结果。如方程式 (6) 所示。

2. 发射光谱

(1) 结构因素对发射光谱的影响 从方程式 (1) 得知, 无论在通式 (I) 或 (II) 中, 氢原子都可以形成分子内氢键, 结果使它们的反-顺异构化反应难以进行。同时, 由于共轭链的延长, 使 (π, π^*) 态成为最低激发态。因此, 我们既观察到了它们的荧光, 也观察到了它们的磷光,



(6)

典型的光谱图见图 5—10, 所得结果见表 2 和表 3.

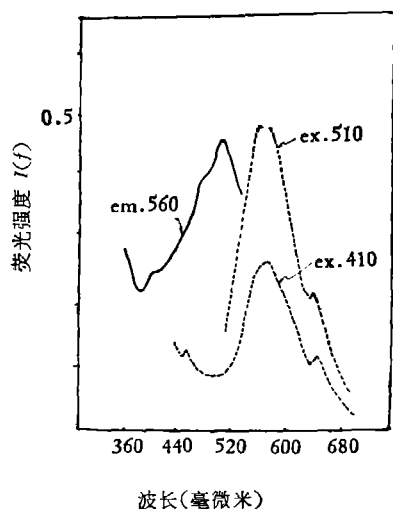


图 5 化合物 2 的荧光光谱
(实线为激发光谱, 虚线为发射光谱)

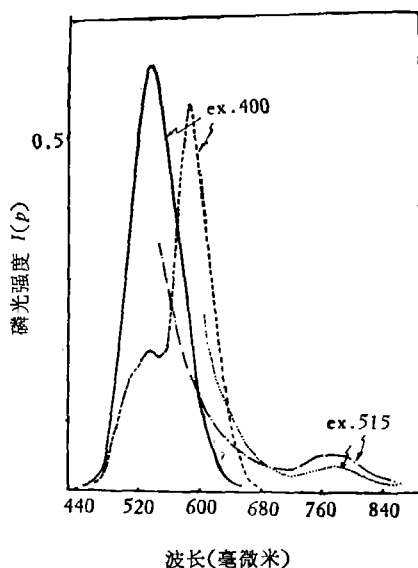


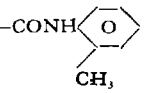
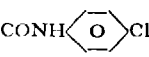
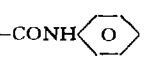
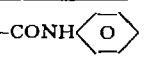
图 6 化合物 2 的磷光光谱
(— 以 EtOH 为溶剂, --- 以 CHCl₃ 为溶剂)

(2) 能级图 根据表 1 和表 2, 我们可以概括出下面的一些基本数据, 如表 4 所示.

为了讨论问题方便起见, 我们假定 S_0 的能级为零, 于是我们可以画出下面的能级图.

(3) 荧光光谱 由图 5, 7, 9 及表 2 的数据可见, 荧光光谱曲线(右边虚线)和激发光谱曲线(左边实线)基本上是镜影关系. 光谱中的最大发射峰是 $S_1(\pi, \pi^*)$ 态的发射. 当用 $n \rightarrow \pi^*$ 吸收的波长激发时, 应该形成 $S_2(n, \pi^*)$ 态, 但主要的发射态还是 $S_1(\pi, \pi^*)$ 态. 这是由于发生了迅速地分子内不同发色团之间的能量转移的结果. 类似于内部转化. $S_2(n, \pi^*) \xrightarrow{k_{\text{IET}}^1} S_1(\pi, \pi^*)$. 这种能量转移过程可以与 $S_2(n, \pi^*)$ 态的发射, $S_2(n, \pi^*) \xrightarrow{k_c^1} S_0 + h\nu_{fn}$. 有效地竞争. 即 $k_{\text{IET}}^1 > k_c^1$. 其次, 由于 $S_2(n, \pi^*) \xrightarrow{k_c^1} S_0(n^2)$ 是轨道对称性禁阻过程, 而 $S_1(\pi, \pi^*)$

表2 偶氮化合物的荧光光谱数据

化合物	分子结构			测试浓度 $\times 10^{-4}$ (克分子/升)	激发波长 (毫微米)	$^1(n, \pi^*) \rightarrow \pi^*$		$^1(\pi, \pi^*) \rightarrow \pi^*$	
	R ¹	R ²	R ³			$\lambda_{\max}$ (毫微米)	能量 仟卡/克分子	$\lambda_{\max}$ (毫微米)	能量 仟卡/克分子
1	H	—NO ₂	—NO ₂	0.698	485			555	51.5
2	H	—Cl	—NO ₂	0.928	515			570	50.2
				0.928	400	458	62.4	570	50.2
3	H	—NO ₂	—CH ₃	1.080	520			580	49.2
				1.080	400	455	62.9	580	49.3
4	H	—CH ₃	—NO ₂	1.497	520			585	48.9
				1.497	395	455	62.9	585	48.9
5		—NO ₂	—CH ₃	0.469	530			585	48.9
				0.469	395	460	62.2	585	48.9
6		—CH ₃	—NO ₂	0.712	525			585	48.9
				0.712	400	460	62.2	585	48.9
7		H	H	0.645	528			585	48.9
				0.645	400	465	61.5	585	49.9
8		H	* ¹⁾	1.412	575			680	42.1

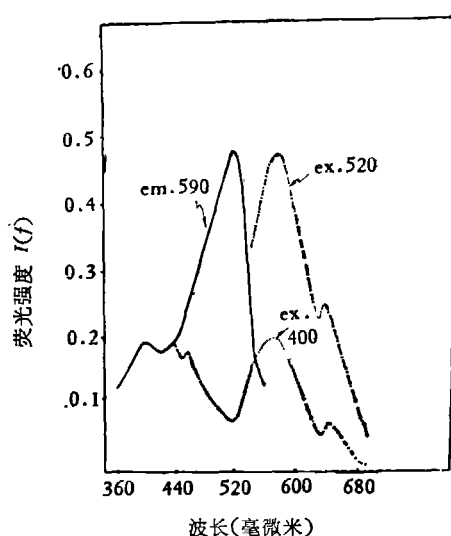
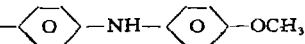
*¹⁾ 

图7 化合物3的荧光光谱

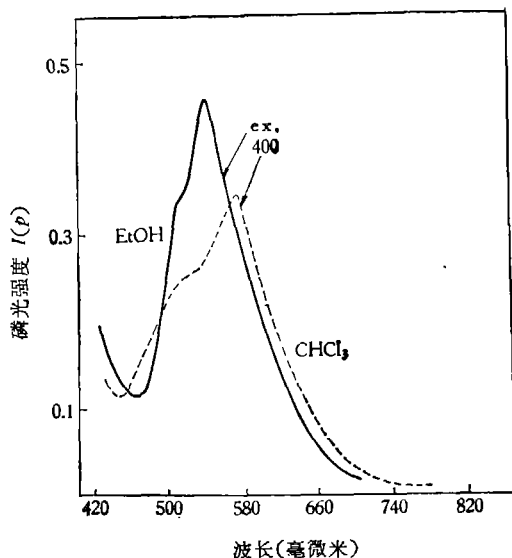


图8 化合物3的磷光光谱

$\xrightarrow{h\nu} S_0(\pi^2)$ 则是允许的. 所以 $k_0^1 < k_0^2$. 因此, S_1 是主要的荧光发射态是合理的.

(4) 磷光光谱 由图6, 8, 10及表3的数据可见, 磷光的主要发射态是 $T_2(n, \pi^*)$ 态, 这

表 3 偶氮化合物的磷光光谱数据

化合物	分子结构			浓度 $\times 10^{-4}$ (克分子/升)	激发波长 (毫微米)	溶 剂	$^3(n, \pi^*) \rightarrow n^2$		$^3(\pi, \pi^*) \rightarrow \pi^2$	
	R ¹	R ²	R ³				$\lambda_{\max}$ (毫微米)	能量 仟卡/克 分子	$\lambda_{\max}$ (毫微米)	能量 仟卡/克 分子
1	H	-NO ₂	-NO ₂	0.698	400	CHCl ₃	560	51.1		
				0.284	400	C ₂ H ₅ OH	535	53.5		
				~0.284	400	C ₂ H ₅ OH (KOH)	535	53.5		
2	H	-Cl	-NO ₂	1.282	400	C ₂ H ₅ OH	540	53.0		
				1.282	515	C ₂ H ₅ OH			750	38.1
3	H	-NO ₂	-CH ₃	1.080	400	CHCl ₃	570	50.2		
				0.521	400	C ₂ H ₅ OH	535	53.5		
				0.521	520	C ₂ H ₅ OH			770	37.1
4	H	-CH ₃	-NO ₂	1.497	400	CHCl ₃	575	49.5		
				0.794	400	C ₂ H ₅ OH	535	53.5		
5		-NO ₂	-CH ₃	0.375	400	C ₂ H ₅ OH	560	51.1		
6		-CH ₃	-NO ₂	0.547	400	C ₂ H ₅ OH	530	54.0		
				0.712	520	CHCl ₃			780	36.7
				0.712	400	CHCl ₃	570	50.2		
7		H	H	0.645	400	CHCl ₃	565	50.6		
				0.577	400	C ₂ H ₅ OH	550	53.8		
				0.577	520	C ₂ H ₅ OH			760	37.1
8		H	* ¹⁾	0.607	400	C ₂ H ₅ OH	530	53.5		
				0.607	560	C ₂ H ₅ OH			740	38.5

*¹⁾

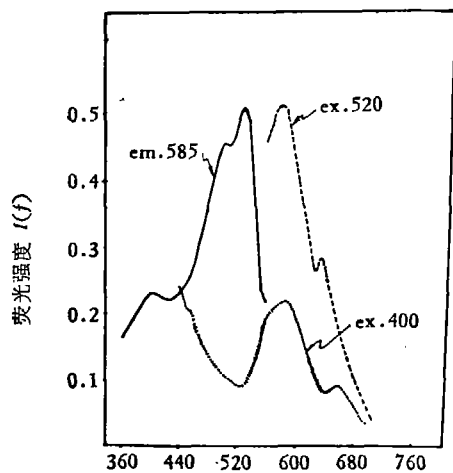


图 9 化合物 7 的荧光光谱

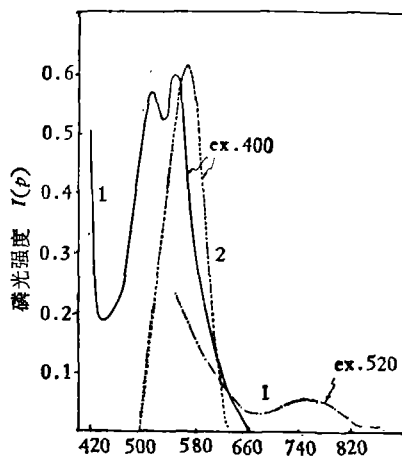
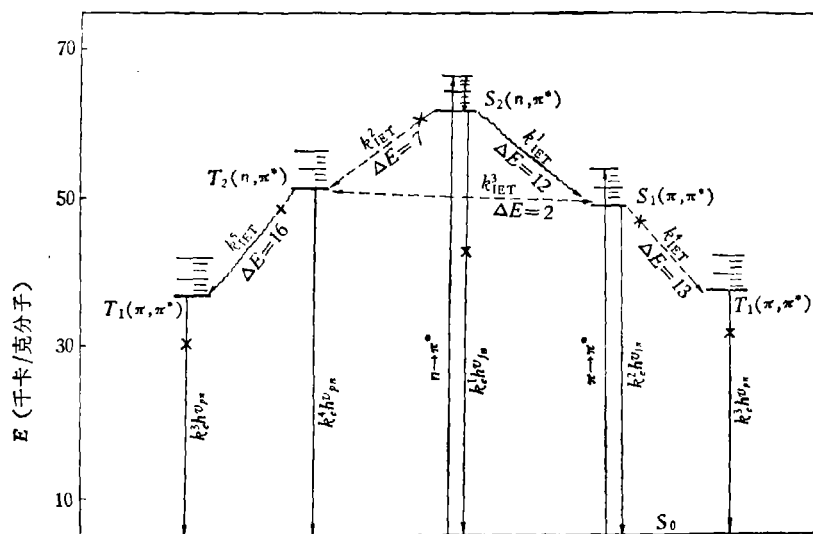


图 10 化合物 7 的磷光光谱

表 4 β -萘酚偶氮苯类的一些基本光谱数据

吸 收 光 谱			发 射 光 谱		
类 型	波 长 (毫微米)	能 量 (仟卡/克分子)	类 型	波 长	能 量 (仟卡/克分子)
$n \rightarrow \pi^*$	~ 400	~ 71	$S_2(n, \pi^*)$	~ 460	~ 62
$\pi \rightarrow \pi^*$	~ 520	~ 55	$S_1(\pi, \pi^*)$	~ 580	~ 49
			$T_2(n, \pi^*)$	~ 560	~ 51
			$T_1(\pi, \pi^*)$	~ 770	~ 37

图 11 β -萘酚类偶氮化合物的能级图

一实验事实是与 Kasha 规则不一致的,我们认为这是由以下几个原因造成的。

(1) $T_2(n, \pi^*) \xrightleftharpoons{k_2^2} n^2$ 由于自旋-轨道耦合的结果,这种跃迁是允许的,而 $T_1(\pi, \pi^*) \xrightleftharpoons{k_2^1} \pi^2$ 的跃迁则是自旋禁阻的。所以 $k_2^3 < k_2^1$ 。

(2) 虽然 $S_2(n, \pi^*) \xrightarrow{k_{ET}^1} T_2(n, \pi^*)$ 是自旋禁阻的,但由于自旋-轨道耦合的结果 $S_1(\pi, \pi^*) \xrightarrow{k_{ET}^3} T_2(n, \pi^*)$ 的转化变为允许的。因此, T_2 态可以通过 $S_2 \rightarrow S_1 \rightarrow T_2$ 的途径产生, S_1 与 T_2 的能差约为 2 仟卡/克分子。

(3) $S_1(\pi, \pi^*) \xrightarrow{k_{ET}^1} T_1(\pi, \pi^*)$ 是自旋禁阻跃迁过程,所以 k_{ET}^1 很小。

(4) $T_2 \xrightarrow{k_2^1} n^2$ 是允许跃迁过程,所以 k_2^1 可以有效地与 k_{ET}^1 相竞争。

基于以上分析,我们认为 T_2 态是主要的磷光发射态是合理的。

(5) $S_2 - S_1$ 能量转移的其他途径 我们在测定荧光光谱时,是将激发光与样品池的受光面成 45° 角放置。如图 12 所示。这种方法可以有效地避免荧光发射被其他分子吸收而影

响实验结果。但是当我们把激发光改变为与样品池的受光面成垂直状态时;如图 13 所示, 结果发现荧光强度 I_{460} 与 I_{580} 的相对比值, 发生了很明显的变化, 见表 5 及图 14 和图 15。

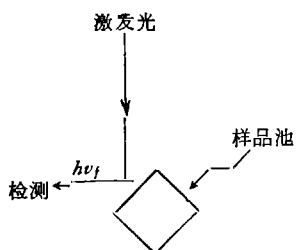


图 12 45° 激发测定荧光光谱示意图

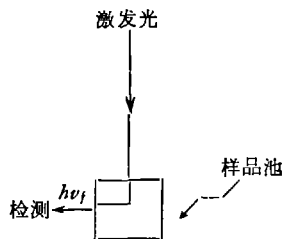


图 13 垂直激发测定荧光光谱示意图

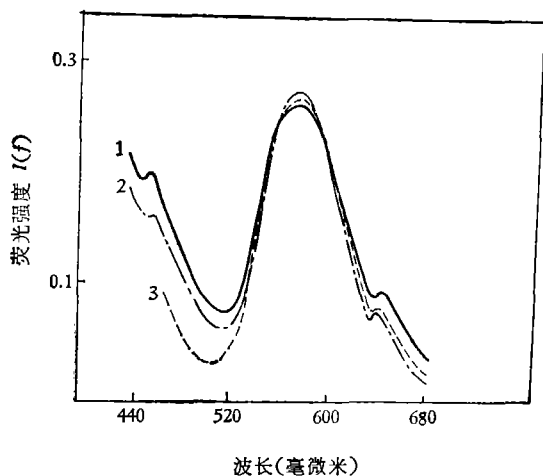


图 14 化合物 3 45° 激发的荧光光谱

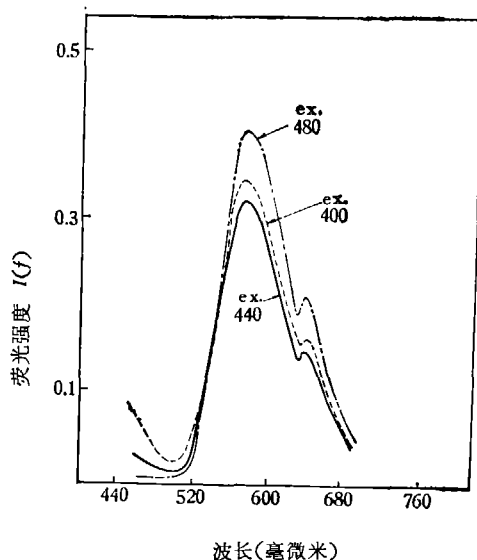
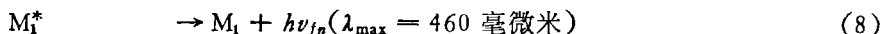


图 15 化合物 3 垂直激发的荧光光谱

(1——ex. 400 毫微米, 2——ex. 420 毫微米, 3——ex. 440 毫微米)

由表 5 的数据可见, 用相同的波长激发时, I_{460} 的相对强度, 45° 激发时比垂直激发要大一倍以上。这说明在垂直激发中, I_{460} 的光在射出样品池而被检测之前, 部分的被吸收了。同时, I_{580} 的相对强度则有所增加。因此, 我们认为 $S_2(n, \pi^*)$ 态的能量不仅可以通过激发分子内的能量转移形成 $S_1(\pi, \pi^*)$ 态, 而且也还可以通过分子间的发射-吸收途径达到能量转移的目的。以 M_1 和 M_2 代表二个分子, 我们可以写出如下方程式。



即其中的一个分子首先吸收 400 毫微米的光形成 $S_2(n, \pi^*)$ 态, 第二个分子吸收第一个分子 S_2 态的发射的光后再形成 $S_1(\pi, \pi^*)$ 态。而该激发态则是荧光中的主要发射态。

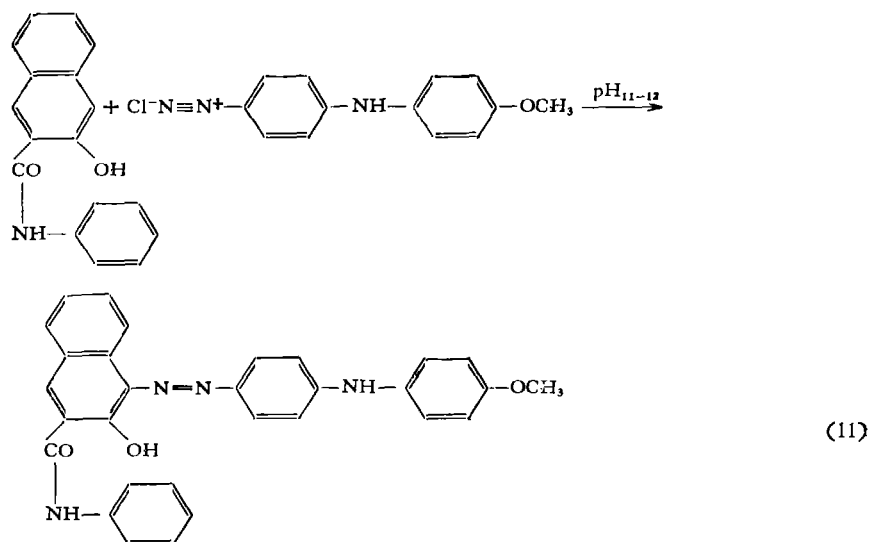
表5 I_{400} 与 I_{580} 的相对比值

激发波长 (毫微米)	I_{400}/I_{580}	激发方式	45° 激发	垂直激发
400			0.73	0.37
420			0.61	
440			~0.38	~0.15

二、实验部分

1. 原料

(1) 化合物 8¹⁾ 的合成 我们由 3-(苯胺甲酰基)- β -萘酚与 *N*-(对-甲氧基苯)-对苯二胺重氮盐在碱性条件下偶合而成。



所得粗产物以三氯甲烷重结晶即得纯品, m.p. 244~5°C 元素分析结果见表 6, 质谱 $m/1488$, 396, 367, 223.

(2) 其他染料均由上海染化一厂和十二厂等单位提供, 经重结晶即得纯化合物。

(3) 溶剂 三氯甲烷、乙醇为二级试剂, 在可见区无吸收。

2. 吸收光谱的测定

用西德 Opton DMR22 和日本日立 UV-340 自动记录分光光度计测定, 温度在 25°C 左右。

3. 发射光谱的测定

用日立 MPF-4 型荧光光谱仪进行荧光和磷光的测定。荧光光谱是在室温 (298°K) 测定的, 而磷光光谱的测定则是在 77°K 进行的。所得荧光光谱是经过校正之后的真实光谱, 而

1) 化合物为已知, 但从未报道过它的合成方法。

表 5 元素分析结果

$C_{30}H_{24}N_4O_3$	C%	H%	N%
理 论 值	73.75	4.95	11.47
实 验 值	73.59	5.23	11.18
	73.67	5.08	11.21

磷光光谱则是未经校正的磷光能量分布光谱。

三、结 论

研究了八个 β -萘酚偶氮苯类化合物的吸收光谱和发射光谱。在同一分子中分别研究了 $n \rightarrow \pi^*$ 和 $\pi \rightarrow \pi^*$ 激发过程, 结果发现这些化合物的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 激发所需要的能量反而比 $n \rightarrow \pi^*$ 激发所需要的能量小。由于 β -萘酚偶氮苯类化合物分子结构的特殊性, 使我们既测得了这类化合物的荧光, 也测得了它们的磷光。在荧光光谱中, 无论用 $n \rightarrow \pi^*$ 吸收还是 $\pi \rightarrow \pi^*$ 吸收的波长激发时, 我们观察到的主要发射态是 $S_1(\pi, \pi^*)$ 态。在磷光光谱中, 我们发现主要的发射态则为 $T_2(n, \pi^*)$ 态, 而 $T_1(\pi, \pi^*)$ 态的发射则极弱, 甚至有的化合物根本观察不到 $T_1(\pi, \pi^*)$ 态的发射。通过对电子光谱数据的进一步分析, 我们发现在这类化合物中, 既存在着同一激发态分子不同发色团之间的能量转移, 也可以进行激发态分子和基态分子的不同发色团之间的能量转移。讨论了分子结构和溶液 pH 值对这类化合物的电子光谱的影响。用量子化学的基本概念和能级图对实验结果进行了定性的理论分析。

蒙高振衡教授耐心细致地审阅初稿, 并提出很多宝贵意见, 特此致以衷心感谢。对吴学汉、汪聪慧、姜永才同志协助做元素分析、质谱和发射光谱, 上海染化一厂和十二厂等单位惠赠样品, 谨致衷心谢忱。

参 考 文 献

- [1] Kölle, U., Schätzle, H. & Rau, H., *Photochem. and Photobiol.*, **32**(1980), 305.
- [2] Rau, H., *Angew. Chem. Internat. Edit.*, **12**(1973), 3: 224.
- [3] Bock, H., *ibid.*, **4**(1965), 6: 457.
- [4] Hart, J. P. & Smyth, W. F., *Spectrochimica Acta*, **36A** (1980), 279.
- [5] Solomon, B. S., Thomas, T. F. & Steele, C., *J. Am. Chem. Soc.*, **90** (1968), 2249.
- [6] Andrews, S. D. & Dey, A. C., *Chem. Commun.*, 1967, 474.
- [7] Cohen, B. J., Baba, H. & Goodmon, L., *J. Chem. Phys.*, **43**(1965), 2902.
- [8] Gobor, G., Frei, Y., Gegion, D., Kaganowich, M. & Fischer, E., *Israel. J. Chem.*, **5**(1967), 193.
- [9] Rau, H., *Ber. Bunsenges Physik. Chem.*, **72**(1968), 637.
- [10] Rau, H., *ibid.*, **75**(1971), 1343.
- [11] Bisle, H. & Rau, H., *Chem. Phys. Letters*, **31**(1975), 264.
- [12] Masuo, Umeda, *Yakugaku Zasshi* (Japan), **83**(1963), 3: 792.
- [13] Turro, N. J., in *Modern Molecular Photochemistry*, Chapter 5, Benjamin/Cummings Publishing Co., Inc., 1978.
- [14] Kroner, J. & Bock, H., *Chem. Ber.*, **101**(1968), 6: 1922—1932.