

萘二甲酸二甲酯与萘及萘的衍生物 所形成的激基复合物

陈 尚 贤

(中国科学院化学研究所, 北京)

1963年, Weller 等^[1]发现激基复合物以后, 他提出了^[2]在形成激基复合物时, 伴随着电子的转移, 即在激发态时, 电子由电子给体的最高满轨道转移到电子接受体的最低空轨道。他在总结形成激基复合物的条件时指出, “需要一个电离能低的物质作为电子给体, 一个电子亲和力和力高的物质作为电子受体”。这一概念已被很多人采用, 并用以研究激基复合物的其它性质, 但是这一理论有它的缺点, 它只考虑分子总体的性质, 根本没有考虑在分子中电荷不同的分布对生成激基复合物的影响。例如苯二甲酸二甲酯与苯之间可以形成激基复合物^[3], 而它们的电离能几乎相等, 这种现象用 Weller 的理论不能解释, 同时它们的溶剂效应^[4]也不服从根据电子转移概念所推导出的溶剂效应公式。

本文目的就是研究分子中电荷分布对形成激基复合物的影响, 为此, 采用了新的体系。实验结果表明, 分子中电荷的分布对产生激基复合物有很大的依赖关系。

实 验 部 份

试剂: 萘二甲酸二甲酯 (DMN) 为四川大学化学系赠送, 重结晶二次; 萘 (NP) 北京化工厂 A. R. 试剂; α -甲基萘 (MNP) 为日本和光纯药工业株式会社产品, 样品经减压蒸馏两次, 每次均取中间的馏分; β -乙基萘 (ENP) 为 Fluka 公司产品; 光谱纯; α -氯代萘 (CNP) 北京化工厂 C. P. 产品; 乙酸乙酯为北京化工厂 A. R. 产品。以上产品均用荧光光谱检查, 当用 $\lambda_{340\text{nm}}$ 波长的光激发时, 在实验用的灵敏度范围内, 都不出现荧光。

荧光光谱仪为备有微处理机的日立 MPF-4 型荧光光谱仪, 实验在该仪器的恒温附件中进行, 温度控制的准确度为 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 。除测定温度效应的试验外, 均在 $38.5^\circ \pm 0.1^\circ\text{C}$ 的恒温条件下进行, 其他条件如文献[5]所述。

结 果 与 讨 论

文献中报道的形成激基复合物的二元体系, 其电离能和电子亲和力相差很大, 不易观察电荷分布对它们的影响。已知侧基对 π 电子电离能的影响很小, 因此本文所采用的体系用 $\lambda_{340\text{nm}}$ 波长的光激发 DMN 后, 分别观察它与萘、甲基萘、氯代萘和 β -乙基萘之间的相互作用。文献报道^[5] NP, MNP, CNP 的电离能分别为 8.12, 7.96, 8.05eV, β -甲基萘的电离能为 8.04eV。但 β -乙基萘的电离能尚不知道。由于无论是甲基或乙基上的 C-H 键或 C-C 键都属于 σ -键,

本文 1984 年 1 月 9 日收到, 1984 年 9 月 2 日收到修改稿。

因此第一电离能应来源于易电离的 π -电子, 所以 β -乙基萘的电离能应近似等于 β -甲基萘。类似的原因, DMN 的电离能也应近似于萘的电离能, 例如苯和苯二甲酸二甲酯的电离能就近似是相等的。由此可知 DMN, NP, MNP, ENP 和 CNP 的电离能都是近似相等的。

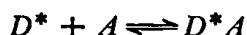
其次, 萘和萘二甲酸的电子亲和力也是近似相等的。因为它们的半波还原电位近似相等^[8], 而根据 Wentworth 等人^[10]的工作, 当甲基取代 H 以后, 与母体化合物相比, 电子亲合力仅减小 0.05eV。由此可见 DMN, NP, MNP, ENP 的电子亲和力都几乎相等。

由以上讨论可知, 本文所采用的体系, 彼此间电离能相差不大, 电子亲和力也相差不大 (CNP 除外)。根据传统的看法, 即当生成激基复合物时, 需要有电子的转移, 那末在本文所采用的体系中, 应该不生成激基复合物, 或者即使生成, 也应很弱, 而且彼此间也不应该有特大的差异, 这一推断与实验事实是矛盾的。当保持 DMN 溶液浓度不变 ($1.86 \times 10^{-4} M$) 时,

在分别加入不同浓度的 NP、MNP、ENP 和 CNP 后, 测定它们的荧光光谱, 均出现激基复合物谱带, 峰值在 λ_{430nm} 左右 (典型图如图 1 所示)。这一结论的得出是根据以下的实验结果: (1) 在此浓度下, DMN 本身并不形成分子间的激基缔合物。(2) NP, MNP, ENP, CNP 对 λ_{340nm} 无吸收, 因对荧光也无贡献。(3) 随着 NP, MNP, ENP, CNP 浓度的增加, 单分子荧光逐渐减弱, 而在长波方面出现一个宽而无结构的新的谱带, 峰值位置大约在 430nm 处, 与单分子荧光的峰值位置相比, 大约红移了 4500 个波数。(4) 测定 375nm 和 430nm 处的激发光谱, 其图谱完全一致。(5) 上述四个体系均出现等发射点, 说明来源于同一的激发态。(6) 将 440nm 处的荧光强度减去单分子荧光在 430nm 处的贡献后, 用 375nm 处的对应荧光强度除,

得到的比值对 NP, MNP, ENP 和 CNP 的浓度作图获得一条直线 (图 2)。上述几方面的证据都清楚地说明了 DMN 与 NP, MNP, ENP, CNP 形成的激基复合物。

在所有的实验里, 被激发的都是 DMN。如果它是电子受体, 那末由于电离能 $MNP < CNP < NP$, 那末形成激基复合物的几率, 也应与上述次序有关。另一方面, 如果 DMN 是电子给体, 那末 NP, MNP, 的电子亲和力相差甚小, 它们形成激基复合物的几率, 根据



的平衡式, 它应该等于 $[D^*A]/[D^*][A]$, 式中 $[D^*A]$ 和 $[D^*]$ 分别代表在稳定态时激基复合物和激发态 DMN 的浓度。[A] 是与 DMN 形成激基复合物的另一组分的浓度。已知 $D^*A \propto I_E$, $D^* \propto I_M$, 因此平衡常数应比例于 $I_E/I_M A$ 。当将 I_E/I_M 对 [A] 作图都是直线 (图 2), 因此直线的斜率就比例于生成激基复合物的几率。

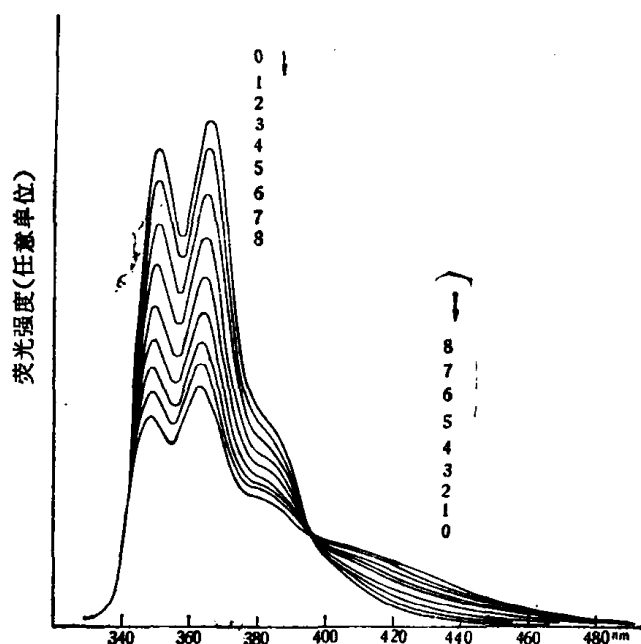


图 1 不同浓度的萘加入 DMN 溶液中的荧光光谱

DMN 溶液浓度: $1.86 \times 10^{-4} M$.

萘浓度 (M): 0—0;

1— 6.95×10^{-3} ; 2— 1.96×10^{-2} ; 3— 3.69×10^{-2} ;

4— 5.39×10^{-2} ; 5— 7.18×10^{-2} ; 6— 9.11×10^{-2} ;

7— 1.10×10^{-1} ; 8— 1.34×10^{-1}

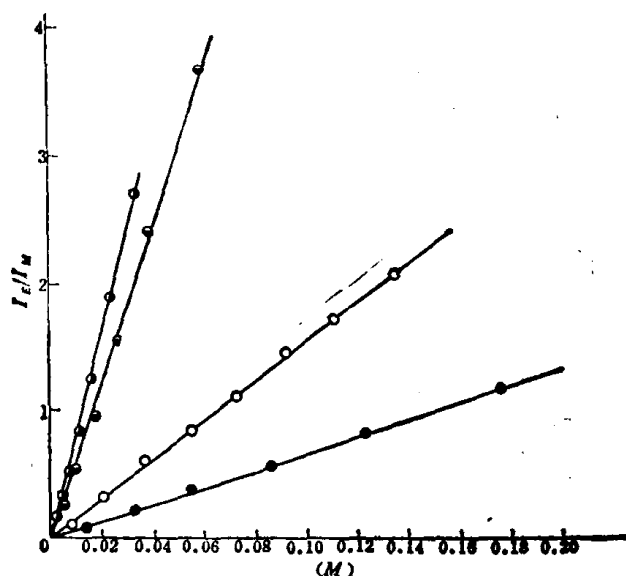


图2 激基复合物荧光强度 $I_E(440\text{nm})$
被单体荧光强度 $I_M(375\text{nm})$ 除分别对加入萘(○), 甲基萘(●), 乙基萘(◐), 氯代萘(◑) 的浓度之间的依赖关系

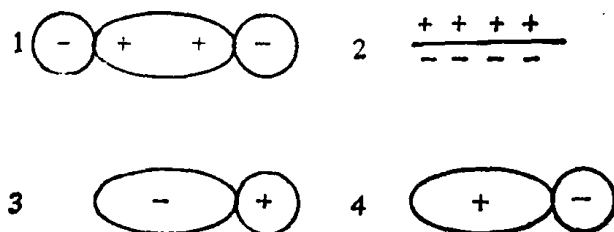


图3 几种分子的电荷分布示意图

1. 萘二甲酸二甲酯; 2. 萘; 3. 甲基萘; 4. 氯代萘

由图2清楚地看到, 它们的斜率由小到大的次序为 $\text{CNP} < \text{NP} < \text{ENP} < \text{MNP}$, 这个次序与根据电离能和电子亲和力所预言的次序是不一致的, 即使是定性方面也是不一致的。

在前言中曾提到过, 电离能和电子亲和力是一个分子的整体特性, 但未考虑一个分子中电荷分布的情况, 如果我们只是定性的而不是定量的表示电荷在分子中分布的情况, 那末有关几个分子的电荷分布情况就可用图3中的形式来表示。

萘二甲酸二甲酯两端有两个吸电子的集团, 所以在萘环上应该集中正电荷, 在萘的分子中, 电荷是均匀分布在分子上的, 所以应该表现出没有任何一个地方有较多的正电荷, 也没有任何一个地方有较多的负电荷。在甲基萘中, 甲基是推电子集团, 所以在萘环上应集中负电荷, 同理在氯代萘上, 萘环应集中较多的正电荷。

由以上讨论可知, DMN 与 MNP 之间, 即使没有电子转移, 它们之间也有比较强的吸引力, 因而较易生成激基复合物。反之, 在 DMN 与 CNP 间, 如果羧基对着氯原子, 不但没有吸引力, 反而有排斥力, 因而不易形成激基复合物。

如果上述分析是正确的, 那末根据 Hammett^[11] 的概念, 可以用 σ 表示集团吸电子能力的大小, 已知 σ 由大到小的次序为 $\text{Cl} > \text{H} > \text{C}_2\text{H}_5 > \text{CH}_3$ ^[12], 由于萘二甲酸二甲酯中的羧基是吸电子集团, 可以期望生成激基复合物的几率与上述次序是相反的, 这与实验结果一致(图2)。根据 Hammett 的公式 $\log k/k_0 = \sigma_\rho$, 我们用 NP 与 DMN 形成激基复合物的平衡常数归一, 则其对数值对 σ 作图, 可得到一条相当好的直线(图4), 因此定量方面也是符合的。

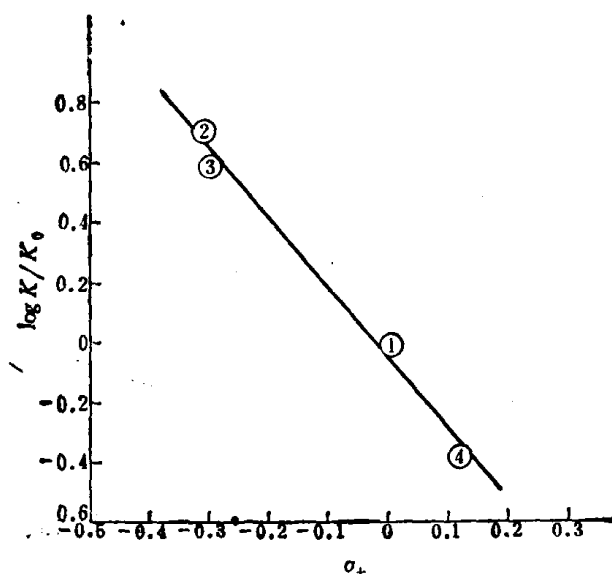


图4 $\log K/K_0$ 与疏电子取代基常数的依赖关系

$$K = [I_E][A]/[I_M]$$

A 分别为萘(1)、甲基萘(2)、乙基萘(3)和氯代萘(4)的浓度。K₀—当 A 为萘时的 K

由以上的讨论充分说明,在分子中电荷的分布对生成激基复合物是非常重要的,特别是当生成激基复合物的两种组分的电离能和电子亲和力相差不多时更是如此,就其本质来讲,这一类体系在形成激基复合物时没有电子转移而是偶极-偶极之间的相互作用力,因而这一类体系在光化学反应中应该不易生成离子对。

参 考 文 献

- [1] Leonhardt, H. and Weller, A., *Ber bunsenges, Phys. Chem.*, 67(1963), 791.
- [2] Weller, A., *Pure and Appl. Chem.*, 16 (1968), 115.
- [3] Bai Feuglian, Chen Shangxion, Qian Renyan, *Kexue Tongbao*, 27 (1982), 1168.
- [4] 白凤莲,吴培基,陈尚贤,感光科学与光化学, 3(1983), 34.
- [5] 陈尚贤,白凤莲,钱人元,中国科学,1981,2: 193.
- [6] Nagy, O. B., Dupire, S. and Nagy, J. B., *Tetrahedron*, 31(1975), 2:2453.
- [7] Vedeneyev, V. I., Gurvich, L. V., Kondratyev, V. N., Medvedev, V. A., Frankevich, Ye. L., *Bond Energies Ionization Potentials and Electron Attinities*, Edward Arnold Ltd. 1966, 149—160.
- [8] Wawzonek, S. and Wearing, D., *J. A. C. S.*, 81 (1959), 2067.
- [9] Вильская В.Н., Нльина В. А., Гальнерн Г. М., и др., *Жернал Обищои Химии*, 46 (1976), 749.
- [10] Wentworth, W. E., Lilly Wangkao and Beckev, R. S., *J. Phys. Chem.*, 79(1975), 1161.
- [11] Hammett, L. P., *Physical Organic Chemistry*, McGraw-Hill, New York, 1972, 356.
- [12] Brown, H. E. and Okamoto, Y., *J. A. C. S.*, 80(1958), 4979.