

苯甲酸乙酯的光物理过程

白凤莲 樊琳 陈尚贤

(中国科学院化学研究所、北京大学化学系北京分子动态及稳态结构开放研究实验室, 北京 100080)

关键词 苯甲酸乙酯、双分子激基复合物、三分子激基复合物

激基复合物的形成是很多荧光猝灭的中间过程^[1], 也是光化学反应和生物分子的光化学转变的中间状态^[2], 并且是有机光导体光生载流子的中间体^[3], 因此激基复合物的研究是一个十分活跃的领域。但对于有机分子和无机酸分子之间相互作用形成激基复合物^[4], 特别是形成三分子激基复合物还极少报道^[5], 而这一过程对深入了解生物分子的光化学转变, 光合作用机理等有着重要的意义。本文研究了苯甲酸乙酯的光物理过程, 发现了苯甲酸乙酯浓溶液可以形成激基缔合物。苯甲酸乙酯不仅能与硫酸分子作用形成 1:1 的双分子激基复合物, 还可以和硫酸分子形成 2:1 的三分子激基复合物。并讨论了形成三分子激基复合物的两种途径。

一、实验部分

1. 试剂 苯甲酸乙酯是北京化工厂生产的分析纯试剂。

2. 溶剂 冰乙酸, 硫酸均为北京化工厂生产的分析纯试剂。在本实验条件下无干扰荧光, 未经纯化直接使用。

3. 仪器 荧光光谱用日本日立公司的 MPF-4 型荧光光谱仪测定。对稀溶液测其本体荧光, 恒温在 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 下进行; 对浓溶液用固体样品附件测其表面反射荧光。吸收光谱用民主德国 Jena, specord UV-VIS 型紫外可见分光光度计测定。

4. 溶液配制 首先用不同比例的冰乙酸和硫酸混合配制不同硫酸浓度的混合溶剂, 硫酸浓度用体积百分数表示, 在混合时, 将混合容器置于冷水浴中以便产生的混合热及时散出。然后用微量注射器将一定量的苯甲酸乙酯注射到混合溶剂中, 配成不同浓度的溶液供测光谱用。

二、结果和讨论

1. 激基缔合物的形成 首先测定了苯甲酸乙酯在冰乙酸溶液中的荧光发射谱, 在稀溶液中, 与其吸收光谱比较峰值在 2308nm 左右的发射属于苯甲酸乙酯的 0-0 发射带。随着浓度的增加, 单分子谱带发生了浓度猝灭, 同时在长波出现一个宽而无结构的发射带, 峰值在 2370nm 左右, 与单分子谱带相比红移了约 5500cm^{-1} , 其变化通过一等发射点。比较不同浓度下的激发光谱, 谱形是一致的, 只是随着浓度的增加, 峰值稍有红移, 可能是在高浓度下有基态二聚体形成。在相同浓度下, 不同发射波长 (320nm , 370nm) 下面所测的激发光谱是一样的。

本文 1989 年 6 月 3 日收到。1989 年 11 月 9 日收到修改稿。

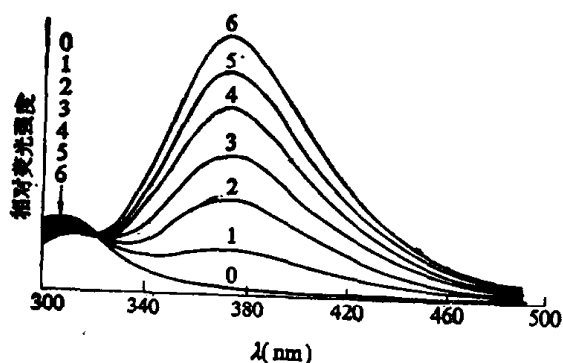


图1 苯甲酸乙酯的乙酸溶液及加硫酸后的荧光光谱

激发波长: 288nm; 苯甲酸乙酯: $1.4 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$;
 $\text{H}_2\text{SO}_4\%$: 0—0, 1—1, 2—2, 3—3, 4—4, 5—5, 6—6

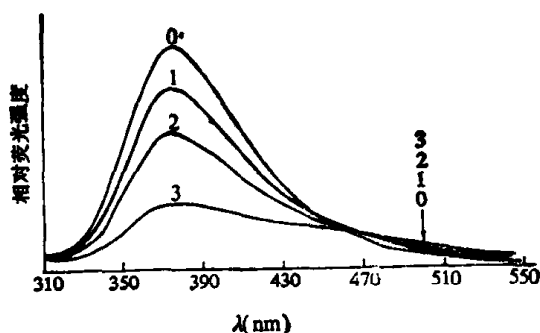


图2 苯甲酸乙酯在冰乙酸(含硫酸10%)中的荧光光谱图(表面反射荧光)

浓度 (mol/L)	激发波长 (nm)
0 3.4×10^{-3}	288
1 10.2×10^{-3}	289.5
2 20.4×10^{-3}	291.0
3 47.1×10^{-3}	293.5

以上特点说明了峰值在 370 nm 左右的发射是属于激基缔合物的发射谱带^[6]。

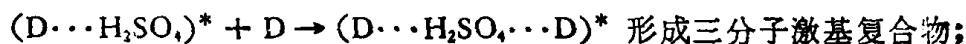
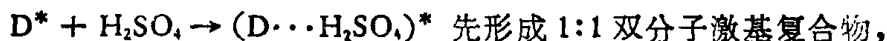
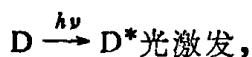
2. 双分子激基复合物的形成 当在苯甲酸乙酯的乙酸溶液中,保持其浓度不变($1.4 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$),加入少量的硫酸(0—6%),当硫酸浓度小于10%,苯甲酸乙酯的吸收光谱不变,但发射光谱却发生了很大的变化(图1),随着硫酸浓度的增加,单分子荧光被淬灭,同时在长波出现了一个宽而无结构的谱带,峰值在 375 nm 左右,与单分子谱带相比红移了约 5500 cm^{-1} ,此变化经过了一个等发射点。比较苯甲酸乙酯在乙酸中的激发谱(发射波长为 3200 nm)与其加硫酸后的激发谱(发射波长分别为 320 nm 和 380 nm)完全一致,这些都说明了苯甲酸乙酯与硫酸分子相互作用形成了1:1的双分子激基复合物^[7]。由激基复合物的荧光强度(I_E)对单分子荧光强度(I_M)之比对硫酸浓度作图,可得一直线,其斜率表示苯甲酸乙酯与硫酸分子形成激基复合物的能力^[8]。

3. 三分子激基复合物的形成 图2为苯甲酸乙酯在乙酸和硫酸的混合溶剂中荧光光谱随其浓度的变化。因为随浓度的增加激发光谱有所红移,所以不同浓度下所用激发波长不同(见图2中的说明)。硫酸浓度保持10%不变。(0)表示苯甲酸乙酯的浓度为 $3.4 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 时的发射光谱,由以上的讨论已知。其荧光发射谱主要来自苯甲酸乙酯和硫酸分子的激基复合物的发射,峰值在 375 nm 左右,随着其浓度的增加,双分子激基复合物的荧光被淬灭,同时在更长波长区出现一个宽而无结构的新谱带,峰值约在 455 nm 左右,相对于双分子激基复合物谱带红移了约 4700 cm^{-1} 。比较不同浓度下的苯甲酸乙酯的激发光谱,谱图形状未变,只是随着浓度的增加峰值有所红移。比较在同一浓度下不同发射波长下所测的激发光谱:如浓度为 $47.1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$,发射波长分别为 375 nm , 450 nm ,所得激发光谱相同,可见这不同波长的发射来源于同一生色团的激发态。为了避免谱带交叠的影响,取 450 nm 处的荧光强度表示三分子激基复合物的发射强度(I_T), 375 nm 处的荧光表示双分子激基复合物的发射(I_E),当以 I_T/I_E 对苯甲酸乙酯浓度作图,得一直线。以上结果都说明了峰值在 455 nm 左右的发射属于苯甲酸乙酯和硫酸分子形成的2:1三分子激基复合物谱带^[9]。

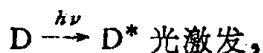
上面已经讨论了在苯甲酸乙酯的浓度溶液中既有单分子谱带,又有激基缔合物谱带,当加入硫酸时,激基缔合物的发射被淬灭,同样也出现峰值在 455 nm 左右的三分子激基复合物发

射谱带。可见在此体系中三分子激基复合物的形成通过以下两种途径:

(A) 在苯甲酸乙酯 (D) 的稀溶液中



(B) 在 D 的浓溶液中



对于经以上两种途径所形成的两种三分子激基复合物的分子结构是否相同,目前尚不清楚,进一步的研究还在进行中。

综上所述,由苯甲酸乙酯光物理过程的结果表明,苯甲酸乙酯不仅能与硫酸分子相互作用形成 1:1 双分子激基复合物,还可以与硫酸分子作用形成 2:1 三分子激基复合物,并讨论了形成三分子激基复合物的两种途径。由苯甲酸乙酯的浓度效应证明了在浓溶液中激基缔合物的形成。

参 考 文 献

- [1] Stevens, B., *Advan. Photochem.*, 8(1971), 161.
- [2] 陈尚贤、白凤莲,感光科学与光化学,2(1985),57.
- [3] Okamoto, K., Kusabayashi, S., Mikawa, H., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 46(1973), 2613.
- [4] 陈尚贤、白凤莲、王竹庭,中国科学, B 辑, 1986, 2:113.
- [5] 陈展翅、陈尚贤,科学通报,34(1989),1:30.
- [6] Forster, Th., Kasper, K., *Z. Phys. Chem. N. F.*, 1(1954), 275.
- [7] 白凤莲、陈尚贤、钱人元,科学通报,27(1982),7:409.
- [8] Birks, J. B., *Photophysics in Aromatic Molecules*, Wiley-Interscience, London, 1970, 301.
- [9] Mimura, T., Itoh, M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 50(1977), 1739.