

4'-N,N-二甲氨基黄酮类衍生物的发光行为研究*

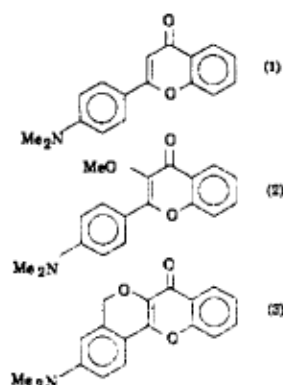
汪鹏飞 吴世康

(中国科学院感光化学研究所, 北京 100101)

关键词: 黄酮, 分子内电荷转移化合物, 发光行为, 荧光寿命, 荧光量子产率, 激发态弛豫过程

共轭的分子内电荷转移化合物的光谱和光物理行为的研究, 一直受到人们的关注^[1-4]. 特别在 Grabowski、Rettig 等人^[5-6] 提出了所谓“扭曲的分子内电荷转移”(TICT) 激发态问题后更是受到重视. 这不仅是由于这类化合物具有十分广泛的应用前景, 如用作荧光、激光染料、有机非线性光学材料等, 而且还存在着一系列有待解决的科学问题. 如分子内的电子效应及构象效应对分子内电荷转移过程及发光行为的影响. 电荷转移化合物在经光照激发后可引起分子极化, 在周围溶剂分子的作用下, 可通过“自去偶”过程达到稳定的电荷分离状态即所谓的 TICT 态, 也可通过激发态弛豫过程, 使分子的几何构象发生变化, 在达到某种构象后发出荧光. 取代的黄酮类化合物存在着分子内电荷转移化合物的结构特征. 对这类化合物, 近年来由于其独特的光化学行为开始引起了人们的重视^[10].

如对 3-羟基黄酮化合物在激发态时出现的质子转移问题的研究等^[11-13]. 本实验室曾对烯酮类化合物包括某些取代黄酮的分子内电荷转移问题进行过研究^[14]. 本工作将对几种电子效应基本相同、而在结构上能对分子内旋转带来影响的黄酮化合物的光物理行为进行研究, 以期对其激发态弛豫过程的特征能有进一步的了解.



1 实验部分

本工作合成了一组具有不同结构的黄酮类衍生物: 4'-N,N-二甲氨基黄酮(1), 3-甲氧基-4'-N,N-二甲氨基黄酮(2), 3-N,N-二甲氨基-7-氧[2]苯并吡喃酮[4,3-b][1]-苯并吡喃(3). 其结构如上图.

化合物的合成采用了不同的合成方法, 将于另文报导. 产物结构通过 IR、 H^1 NMR、MS 鉴定, 表明结构正确无误.

所有化合物的吸收和荧光光谱分别在 Hitachi 300 紫外-可见分光光度计及 Hitachi MPF-4 型荧光光谱仪上测定, 荧光量子产率的测定则以荧光黄的 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液为标准 ($\Phi_f=0.93$) 通过比较测得. 荧光寿命则在 Horiba NAES-1100 单光子计数仪上测定.

工作中所用各种溶剂除乙腈为市售光谱纯试剂未作进一步纯化外, 其它溶剂均按 Perrin^[15] 等提出的方法纯化后使用.

2 结果与讨论

表 1 中列出了各化合物在不同极性溶剂中的最大吸收波长. 从表中可见, 随溶剂极性的增大, 化合物的最大吸收波长红移, 表明该类化合物在基态时即具有一定的分子内电荷转移性质^[16].

表 1 各化合物在不同极性溶剂中的最大吸收波长 (nm)

Table 1 The peak wavelengths of absorption spectra of compounds in different solvents

Solvents	$\epsilon-1/\epsilon+2$	1	2	3
Cyclohexane	0.25	351	361	370
Ethyl acetate	0.63	366	372	388
acetonitrile	0.92	373	375	396

$\epsilon-1/\epsilon+2$: the Debye solvent polarizability function^[17]

表 2 各化合物在不同极性溶剂中的荧光量子产率

Table 2 The fluorescence quantum yields of compounds in different solvents

Solvents	Φ_f			
	$\epsilon-1/\epsilon+2$	1	2	3
Cyclohexane	0.25	0.007	0.048	0.50
Toluene	0.30	0.5	0.39	~ 1
THF	0.69	~ 1	0.88	0.91
Ethyl acetate	0.63	~ 1	0.75	0.95
acetonitrile	0.92	0.96	0.69	0.86
methanol	0.91	0.095	0.021	0.68

2.1 不同极性溶剂对荧光 λ_{max} 的影响

各化合物的最大荧光发射峰随溶剂极性增大而明显红移. (只列出图 1 (DMAF), 其它两化合物与化合物 1 类似. 表明分子的偶极矩增大. 以各化合物的最大发射峰处的波数对 Debye 极化函数 ($\epsilon-1/\epsilon+2$) 作图得一较好的线性关系 (图 2). 同时以该类化合物的 Stokes 位移对不同溶剂的 BK 极性参数作图, 根据标准步骤可用来估算各化合物基态和激发态的偶极矩差 $\Delta\mu$ 值^[18]. 分别为 $\Delta\mu_1=8.2$, $\Delta\mu_2=7.3$, $\Delta\mu_3=5.8$. 从以上数据可见, 对具刚性结构的化合物 3. 其偶极矩的差值 $\Delta\mu$ 比结构相对自由的化合物 1 和 2 的 $\Delta\mu$ 值要小, 其原因可从具刚性结构化合物在激发后有较小的构象变化来加以说明.

2.2 不同极性溶剂对 ϕ_f 的影响

表 2 中列出了各化合物在不同极性溶剂中的荧光量子产率. 从表中可以看出, 各化合物在极性溶剂中均有较高的荧光量子产率, 但在非极性溶剂及质子溶剂中, 其 ϕ_f 值显著降低, 仅具刚性平面结构的化合物 3 仍保持较高数值. 表明平面结构是一种有利于发光的构象.

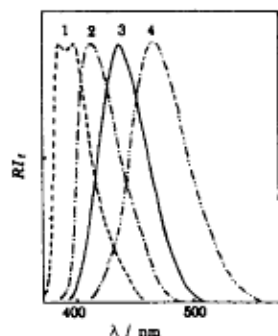


图 1 化合物 1 在不同极性溶剂中的荧光光谱
Fig.1 The fluorescence spectra of compound 1 in different solvents
1) cyclohexane, 2) benzene,
3) ethyl acetate, 4) acetonitrile

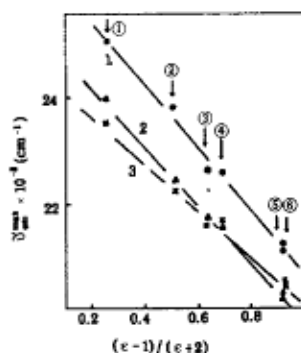


图 2 化合物的最大荧光发射波数 $\bar{\nu}_{em}$ 随溶剂 Debye 函数 $\epsilon-1/\epsilon+2$ 的变化

Fig.2 The change of maximum emission wavenumbers of compounds (1) (●), (2) (▲), (3) (×) with the Debye solvent polarizability function.
① cyclohexane, ② ethyl ether, ③ ethyl acetate, ④ THF,
⑤ acetonitrile, ⑥ DMF

表中还可以看出, 这些化合物在中等极性溶剂中如四氢呋喃中已具有较高的 ϕ_f 值, 而当进一步提高溶剂极性时, ϕ_f 值反而下降. 以不同极性溶剂中的 ϕ_f 值对溶剂的 Debye 极性函数作图可得图 3. 图中可以看出, 三种化合物的荧光量子产率均在溶剂极性增大的开始阶段增大. 而当溶剂极性增大到某一程度时, ϕ_f 值则随溶剂极性增大而逐步降低, 于是图中就出现一极大值. 这一结果表明, 这类化合物的发光行为与分子结构及其周围的溶剂极性有关. 并可认为其中存在着两种作用机制: 一种是与该类化合物的烯酮结构有关. 即由于烯酮类化合物的荧光在一定程度上会随分子内电荷转移能力的加强而增大. 对比已有不少报导并解释其原因. 如双自由基的形成^[19]、邻近效应^[20]、构象变化^[14]等. 本工作所研究的化合物中, 由于双键处于环内而被固定. 因此用“双自由基”机制解释并不合适, 而后两种机制可能起一定作用. 如: 在分子内电荷转移能力加强的同时, 减少了邻近效应, 增大荧光发射, 于是出现了荧光量子产率随溶剂极性增大而增大的结果. 另一种机制则是通常所见到的因分子内电荷转移所引起的荧光猝灭. 即随着分子内电荷转移能力的加强荧光不断降低. 正因存在着这样两种作用相反的机制, 因而出现了上述极大值的现象. 图中还可以看出, 化合物 1 的 ϕ_f 值随溶剂极性增大而不断上升, 仅在强极性溶剂乙腈中

稍有下降；对化合物 2 则当溶剂极性增大至四氫呋喃时 ($\epsilon-1/\epsilon+2=0.69$) 其 ϕ_f 值就开始下降；而对具共平面结构的化合物 3，其 ϕ_f 值仅上升至弱极性溶剂（甲苯， $\epsilon-1/\epsilon+2=0.30$ ）后，即不断降低，表明具共平面刚性结构的化合物 3，在较弱的极性溶剂中即由上述第一种机制转入第二种机制。

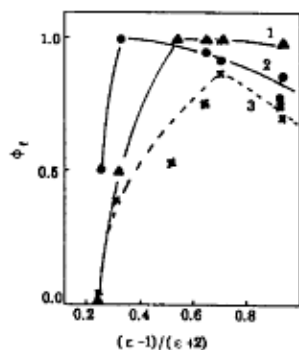


图 3 化合物荧光量子产率随溶剂极化函数 $\epsilon-1/\epsilon+2$ 的变化

Fig.3 The change of fluorescence quantum yields of compounds 1 (Δ), 2 (\times), 3 (\bullet) with the Debye solvent polarizability function

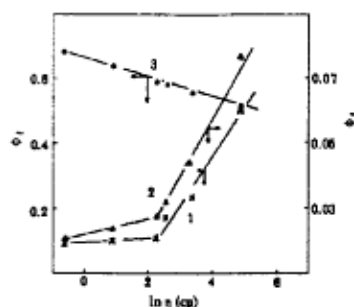


图 4 化合物荧光量子产率随粘度的变化（甲醇—甘油体系）

Fig.4 The change of fluorescence quantum yields of compounds 1 (\times), 2 (Δ), 3 (\bullet) with the medium viscosity: methanol-glycerol mixtures

2.3 不同极性溶剂对 k_f 的影响

根据测得的荧光量子产率和荧光寿命 τ 值，可计算出该类化合物在不同极性溶剂中的辐射衰变速率常数 k_f ，见表 3。

表 3 各化合物的光物理常数

Table 3 The photophysical constants of compounds

Solvents	$\epsilon-1/\epsilon+2$	1		2		3	
		$k_f \times 10^{-8}$	τ/ns	$k_f \times 10^{-8}$	τ/ns	$k_f \times 10^{-8}$	τ/ns
Cyclohexane	0.25	0.11	0.65	0.70	0.67	5.0	0.99
ether	0.43	4.1	0.78	4.3	0.88	4.2	2.39
THF	0.69	5.0	2.01	4.3	2.05	3.9	2.33
Ethyl acetate	0.63	4.3	2.29	4.5	1.67	3.7	2.54
acetonitrile	0.92	3.9	2.54	2.5	2.71	3.0	2.87

从表中可以看出，化合物 1,2 的辐射衰变速率常数随溶剂极性增大，出现 k_f 值的极大值；而对化合物 3， k_f 值随溶剂极性增大而不断下降。这一结果暗示化合物 3 左侧环的固定对该类化合物的辐射衰变过程影响甚大。由于刚性结构化合物不存在随溶剂极性增大，分子从基态非平面结构的构象转变为激发态平面构象的过程，所以它在非极性溶剂中的 k_f 值要比非刚性平面结构的化合物 1,2 的 k_f 值大几十倍，而且在溶剂极性变化的过程中仅能观察到其 k_f 值随溶剂极性增大而下降的部分。相反对化合物 1,2，则由于存在着随溶剂极性增大，分子从非平面构象转变为平面构象，使 ϕ_f 值有所提高，所以可观察到 k_f 存在极大值的现象。

2.4 不同粘度溶剂对 Φ_f 的影响

为进一步搞清所研究化合物的分子内旋转对其激发态松弛过程的影响,我们测定了该类化合物在相近极性、不同粘度介质中的荧光量子产率,得到如表 4 及图 4 的结果。

表 4 化合物在不同粘度非极性介质中的 Φ_f 值

Table 4 The Φ_f Values of compounds in non-polar media with different viscosity

solvents	$\eta/\text{Pa}\cdot\text{s}^{-1}$	Φ_f		
		1	2	3
cyclohexane	0.98×10^{-3}	0.007	0.048	0.50
liquid paraffin	23.6×10^{-3}	0.021	0.128	0.50

表中可见该类化合物在非极性溶剂中,除具旋转阻抑结构的化合物 3 不受介质粘度变化的影响外,其余两种化合物的 Φ_f 值均和粘度变化有关。它们的 Φ_f 随介质粘度增大而明显增高,表明分子内 B 环芳环的旋转对激发能量的弛豫有着重要作用。研究各化合物在甲醇/甘油混合溶剂中有不同的 Φ_f 值的现象,发现在粘度增大过程中荧光量子产率的变化存在一个由不变至逐步增大的转折点,这和我们过去类似工作^[21]所得结果相同。即粘度逐步增大,需首先克服化合物分子内旋转的活化势垒后,方能影响旋转松弛所带来的损耗。从表 2 中已知化合物 3 的 Φ_f 值也有明显的减少,表明溶剂和化合物间存在着强烈的相互作用。随着体系粘度增大可以看到化合物 3 的 Φ_f 值略有降低,基本保持恒定。但化合物 1,2 的 Φ_f 值则随着粘度的增大而不断提高。已知甲醇/甘油混合体系随着体系中甘油含量的不断增大,混合物的极性略有增大 ($\epsilon-1/\epsilon+2$ 从 0.919 到 0.936^[22])。因此对化合物 3 荧光量子产率之稍稍降低可从提高了该化合物的分子内电荷转移能力来加以解释。而化合物 1,2 之 Φ_f 值的提高显然是和粘度增大影响了分子内旋转的损耗所致。

从以上的讨论中可以看出:该类化合物在不同溶剂中存在着不同的构象,这对其发光行为有较大影响,实验结果表明该类化合物的发光构象具平面结构,因此化合物 3 有着较稳定的发光特性。本工作还表明:溶剂或介质的极性及粘度对化合物的发光有着密切的关系,这是由于溶剂的极性和粘度对该类化合物的分子内电荷转移以及旋转弛豫中的损耗问题有着强烈的依赖性所致。

参 考 文 献

- 1 Abdel-Mottaleb M S A, Loutfy R O, Lapouyade R. *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.*, **1989**, **48**: 87
- 2 Jones I G, Jackson W R, Choi C-Y, Bergmark W R. *J. Phys. Chem.*, **1985**, **89**: 294
- 3 Safarzadeh-Amiri A. *Chem. Phys. Lett.*, **1986**, **125**: 272
- 4 Mqadmi S, Pollet A. *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.*, **1990**, **53**: 275
- 5 Grabowski Z R, Dobkowski J. *Pure and Appl. Chem.*, **1983**, **55**: 245
- 6 Rettig W. *Angw. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1986**, **25**: 971
- 7 Zhang G, Kinoshita T, Sasaki K, et al. *J. Crystal Growth*, **1990**, **100**: 411
- 8 Drake J M, Lesiecki M L, Camaioni D M. *Chem Phys. Lett.*, **1985**, **113**: 530
- 9 Nag A, Chakrabarty T, Bhattacharyya K. *J. Phys. Chem.*, **1990**, **94**: 4203

- 10 Sarkar M, Sengupta P K. *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.*, **1989**, **48**: 175
- 11 Mcmorrow D, Kasha M. *J. Phys. Chem.*, **1984**, **88**: 2235
- 12 Woolfe G J, Thistlethwaite P J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, **103** : 6919
- 13 Strandjord A J G, Courtney S H, Friedrich D M, et al. *J. Phys. Chem.*, **1983**, **87**: 1125
- 14 Wang Pengfei, Wu Shikang. *Acta Chimica Sinica*, in press.
- 15 Perrin D D, Armarego W L F, Perrin D R. *Purification of Lab. Chemicals*, 2nd Ed. London: Pergamon Press, 1980
- 16 Harvey P D, Gan L, Aubry C. *Can. J. Chem.*, **1990**, **68**: 2278
- 17 Debye P. *Polar Molecules*, New York: Dover, 1945
- 18 Suppan P. *J. Chem. Soc., A* **1968**: 3125
- 19 Caldwell R A, Caricacci L, Doubleday Jr C E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, **110**: 6901
- 20 Siebrand Jr W A, Zgierski M Z. *J. Chem. Phys.*, **1980**, **72** : 1641
- 21 Wang Pengfei, Wu Shikang. *Acta Physico-Chimica Sinica*, **1992**, **8**: 405
- 22 Devoe R, J, Sahyun M R Y, Schmidt E, et al. *Can. J. Chem.*, **1989**, **67**: 1565

A Study on the Luminescence Behavior of 4'-Dimethylaminoflavone Derivatives

Wang Pengfei Wu Shikang

(*Institute of Photographic Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100101*)

Abstract The luminescence behaviors of 4'-dimethylaminoflavone derivative with different structures have been studied in different conditions. Results show that the luminescence behavior depends dramatically on the solvent polarity. The reason is attributed to the different conformations in different solvents. The planar conformation is proved to be favorable to the fluorescence emission. In addition, results of viscosity-dependent luminescence property show that for compound 3 with the rigidized planar structure the luminescence behavior do not depend on the medium viscosity. But, for compound 1 and 2 the fluorescence quantum yields increase with increasing medium viscosity evidently, indicating that the rotation relaxation process of benzene ring in the molecule is very important for the nonradiative decay process of excited molecules of compounds.

Keywords: Flavone, Intramolecular charge transfer, luminescence behavior, Fluorescence quantum yield, Relaxation process of excited state, Fluorescence life time