


基于分子间氢键作用的有机染料的设计与光谱性质研究

王新潮 毕瑞明 著

天津出版传媒集团

 天津科学技术出版社

基于分子间氢键作用的有机染料的设计与光谱性质研究

王新潮 毕瑞明 著

天津出版传媒集团

 天津科学技术出版社

图书在版编目(CIP)数据

基于分子间氢键作用的有机染料的设计与光谱性质研究 / 王新潮, 毕瑞明著. -- 天津: 天津科学技术出版社, 2019.5

ISBN 978-7-5576-6796-2

I. ①基… II. ①王… ②毕… III. ①氢键-作用-合成染料-研究 IV. ①TQ613

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2019)第 140462 号

基于分子间氢键作用的有机染料的设计与光谱性质研究
JIYU FENZHIJIAN QINGJIAN ZUOYONG DE YOUJI RANLIAO DE SHEJI
YU GUANGPU XINGZHI YANJIU

责任编辑: 房 芳

责任印制: 兰 毅

出 版: 天津出版传媒集团
天津科学技术出版社

地 址: 天津市西康路 35 号

邮 编: 300051

电 话: (022) 23332397

网 址: www.tjkjcs.com.cn

发 行: 新华书店经销

印 刷: 天津午阳印刷股份有限公司

开本 710×1000 1/16 印张 13 字数 300 000

2019 年 5 月第 1 版第 1 次印刷

定价: 58.00 元

摘 要

氢键是生命科学领域最重要的基本特征之一，其在生物酶催化、蛋白质分子的折叠和 DNA 的修饰过程中扮演很重要的角色。氢键虽然相对于化学键来说其键能较小，但氢键对物质的物理与化学性质的影响巨大。尤其是在光诱导作用下，以氢键为基础的分子间或分子内的质子转移变得尤为重要。在诸多领域中都有应用潜能，具有非常重要的研究意义。

激发态分子间的质子转移 (ESPT) 因其在某些小体积分子中被观察到而颇受研究者的广泛关注。而有关较大体积分子的有机生色团发生自身激发态分子间质子转移 (ESPT) 反应的研究却鲜有报道。本研究工作主要涉及菏泽学院培育基金 XY18PY02: 基于常态较大体积分子层面激发态分子间质子转移 (ESPT) 的可控研究: 由实验到理论再到实验, 主要研究和讨论两方面的问题: ①有机染料分子来说, 发生自身激发态分子间的质子转移 (ESPT) 反应的可能性? ②有机染料激发态分子间质子转移 (ESPT) 反应的机制。

针对上述问题设计合成了一系列含不同单、双邻羟基-苯基乙烯基亚氨基片段的有机染料以及含萘羟基-亚氨基片段的有机染料, 系统研究了目标化合物激发态分子间质子转移 (ESPT) 的过程, 并对其反应机制进行了理论探讨。

(1) 利用有机分子化学结构的可调性和可控性, 申报发明专利: 共轭结构的苯基乙烯基亚氨基类可见光光敏剂及其应用-201810133115.2, 并对目标分子的化学结构与纯度进行了表征。通过分层扩散法得到部分目标化合物的单晶, 利用 X-ray 单晶衍射分析仪对晶体结构进行解析。

(2) 通过对这些化合物的 $^1\text{H-NMR}$ 图谱、单晶、紫外可见吸收光谱, 分析表明, 目标化合物在基态时存在分子间氢键作用。

(3) 通过对这些化合物的荧光发射光谱的研究得出以下结论。

1) 对于非共轭的含单苯基乙烯基亚氨基片段有机染料 **C1~C10**, 目标化合物在非质子性溶剂中, 极性小于 DMF、DMSO 的溶剂中没有 ESPT 发射峰, 在极性较大的 DMF 和 DMSO 中有明显的 ESPT 发射峰出现; 在质子性溶剂中, 同样没有发生 ESPT 反应。在近红外激光激发下诱导的双光子过程中, 目标有机染料

分子在强极性非质子性溶剂中亦表现出 ESPT 反应性质。

2) 对于非共轭的含双苯基乙烯基亚氨基片段的有机染料 **C11~C20**, 目标化合物在非质子性溶剂中, 极性小于 DMF、DMSO 的溶剂中没有观察到 ESPT 发射峰, 在极性较大的 DMF 和 DMSO 中, 目标分子表现出明显的 ESPT 发射峰; 在质子性溶剂中, 没有发生 ESPT 反应。在近红外激光激发下诱导的双光子过程中, 目标有机染料分子在强极性非质子性溶剂中同样表现出 ESPT 反应性质。

3) 对于共轭的含双苯基乙烯基亚氨基片段有机染料 **C21~C24** 来说, 目标化合物在非质子性溶剂且极性较小溶剂如 1, 4-二氧六环中, 没有观测到 ESPT 发射峰, 而在极性相对大的溶剂中如 THF、DMF 等, 有明显的 ESPT 发射峰出现; 在质子性溶剂中, 也检测到 ESPT 荧光发射峰, 但与正常荧光发射分离。在近红外激光激发下诱导的双光子过程中, 目标化合物也表现出较强的 ESPT 反应能力。

4) 对于生色团链接的含苯基乙烯基亚氨基片段的有机染料 **C25~C34**, 无论非质子性溶剂还是在质子性溶剂中, 目标化合物都没有 ESPT 发射峰出现。但分子间氢键作用提高了目标分子的双光子吸收横截面。

5) 对于含萘羟基-亚氨基片段的有机染料 **C35~C46**, 目标化合物在非质子性溶剂且极性小于 DMF、DMSO 的溶剂中没有检测到 ESPT 发射峰, 在极性较大的 DMF 和 DMSO 中有明显的 ESPT 发射峰; 而在质子性溶剂中, 具有较微弱的 ESPT 反应。在近红外激光激发下诱导的双光子过程中, 目标化合物同样表现出 ESPT 反应的能力。

6) 对于能发生 ESPT 反应的目标有机染料分子, 随着浓度的增大其发生 ESPT 反应的能力增大。

(4) 以目标化合物 **C1** 为例, 理论计算表明在激发态时, *O-H* 间距增大, 分子间 *N-H* 间距缩小; 同时分子的平面性增强, 有利于相互靠近。势能面计算表明, **C1** 分子间通过氢键形成的二聚体结构, 通过协同作用进行 ESPT。前线轨道计算表明推电子基的引入能使酚环上的电子云密度的增大, 进而抑制 ESPT 反应的发生。

总之, 通过设计合成一系列含单、双羟基-亚胺基生色团片段的有机染料分子, 并通过对其能否发生 ESPT 反应进行系统的理论计算、光物理和光化学研究, 首次证实了体积较大的含双羟基-亚胺基有机生色团能够发生 ESPT 反应。

关键词: 氢键, ESPT, 羟基, 亚氨基, 理论计算

目 录

1 引言	1
1.1 氢键	1
1.1.1 氢键的研究背景	1
1.1.2 氢键对紫外-可见吸收光谱的影响	3
1.1.3 氢键对单光子荧光发射光谱的影响	4
1.1.4 氢键对双光子荧光发射的影响	5
1.2 激发态下的光化学	7
1.2.1 激发态质子转移反应	8
1.2.2 ESPT 的发生条件及其影响因素	14
1.2.3 ESPT 的应用	17
1.2.4 ESPT 的研究进展	20
1.3 存在问题	25
1.4 本文的研究内容与创新点	25
2 目标化合物的合成与 ESPT 反应的性质研究	27
2.1 目标化合物的合成	27
2.1.1 化合物的设计思想	27
2.1.2 主要目标化合物	27
2.2 非共轭的单苯基乙烯基亚氨基片段取代的有机染料分子的 ESPT 反应的性质研究	31
2.2.1 X-ray 单晶结构分析	31
2.2.2 ¹ H-NMR 核磁结构分析	33
2.2.3 紫外吸收光谱	35
2.2.4 荧光发射光谱	38
2.2.5 双光子诱导荧光光谱	45

2.3 非共轭的双苯基乙烯基亚氨基片段有机染料分子的 ESPT 反应的性质研究	45
2.3.1 $^1\text{H-NMR}$ 核磁氢谱分析	46
2.3.2 紫外吸收光谱	47
2.3.3 荧光发射光谱	51
2.3.4 双光子诱导荧光光谱	58
2.4 共轭双取代苯基乙烯基亚氨基片段取代有机染料分子的 ESPT 反应的性质研究	59
2.4.1 $^1\text{H-NMR}$ 核磁氢谱分析	59
2.4.2 紫外吸收光谱	60
2.4.3 荧光发射光谱	63
2.5 含有不同生色团的苯基乙烯基亚氨基片段取代的有机染料分子的光谱性质研究	68
2.5.1 $^1\text{H-NMR}$ 核磁氢谱分析	68
2.5.2 紫外可见吸收光谱	69
2.5.3 荧光发射光谱	72
2.5.4 双光子诱导荧光光谱	77
2.6 氢键对生色团链接的含萘羟基-亚氨基片段取代的有机染料分子的光谱性质影响	78
2.6.1 $^1\text{H-NMR}$ 核磁氢谱分析	79
2.6.2 紫外可见吸收光谱	80
2.6.3 荧光发射光谱	83
2.6.4 双光子诱导荧光光谱	92
2.7 小结	94
2.7.1 单、双邻羟基-苯基乙烯基亚氨基片段取代化合物光谱性质	94
2.7.2 萘羟基-亚氨基片段取代化合物光谱性质	95
3 理论计算	97
3.1 计算方法	97
3.2 计算结果与讨论	97
3.2.1 结构参数	98
3.2.2 ESPT 过程势能变化	99

3.2.3 偶极矩和前线轨道	101
3.3 羰基-亚氨基片段取代有机染料分子间 ESPT 的理论研究	104
3.3.1 理论设想	104
3.3.2 偶极矩	105
3.3.3 前线轨道	105
3.4 本章小结	107
4 目标化合物的表征与测试方法	108
4.1 反应机理	108
4.1.1 Wittig 反应	108
4.1.2 Knoevenagel 反应	109
4.1.3 还原反应	110
4.1.4 胺醛缩合反应	111
4.2 实验药品及仪器	111
4.3 目标化合物的合成路线	116
4.4 前体化合物的合成及表征	119
4.4.1 4-硝基-二苯乙烯	119
4.4.2 1-甲氧基-4-(4-硝基苯乙烯基)苯胺	119
4.4.3 N,N-二甲基-4-(4-硝基苯乙烯基)苯胺	119
4.4.4 N,N-二乙基-4-(4-硝基苯乙烯基)苯胺	119
4.4.5 1-氯-4-(4-硝基苯乙烯基)苯胺	120
4.4.6 4-胺基-二苯乙烯	120
4.4.7 1-甲氧基-4-(4-氨基苯乙烯基)苯胺	120
4.4.8 N,N-二甲基-4-(4-氨基苯乙烯基)苯胺	121
4.4.9 N,N-二乙基-4-(4-氨基苯乙烯基)苯胺	121
4.4.10 1-氯-4-(4-氨基苯乙烯基)苯胺	121
4.4.11 2-(4'-甲氧基-苯乙烯基)-硝基-苯	122
4.4.12 2-(4'-甲氧基-苯乙烯基)-胺基-苯	122
4.5 目标化合物的合成方法及表征	122
4.6 测试方法	146
4.6.1 紫外吸收光谱	146
4.6.2 荧光发射光谱	146

4.6.3 双光子诱导荧光光谱	146
4.7 小结	147
5 结论与展望	149
参考文献	151
附图	181
化合物谱图	181
A.部分前体化合物的谱图	181
B.部分目标化合物的谱图	182
致谢	199

1 引言

1.1 氢键

氢键是一种特殊的分子间或分子内的相互作用，在化学、物理、生物材料等领域起着至关重要的作用^[1-4]。由于氢键无处不在，所以有关氢键的研究在酶催化、分子晶体重组、晶体工程学、光电材料和生命科学等领域中有着重要意义。随着人们对氢键这种弱相互作用的深入研究，通过氢键进行质子转移反应已成为化学、材料科学、生命科学以及信息科学等领域的研究热点^[5-13]。

一般而言，氢键的能量为 $10\sim 40\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，比范德华作用力（一般低于 $10\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ）强，而远小于化学键的强度（通常键能最低为 $102\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ）。然而，由于氢键在许多化学反应中表现出强的色散能以及电荷转移能，因此，越来越多的人认为^[14-16]，氢键可能不仅仅是静电作用力，在某些特定时候也表现出一定的共价性。氢键的存在使得物质的物理化学性质通常也会发生较大变化。

尽管氢键较共价键弱，但由于具有独特的酸碱可调性，使得其在分子自组装、结晶水合物，醇、羧基溶剂，无机酸、酸式盐、碱式盐，碳水化合物、氨和氨合物、酰胺、氨基酸、蛋白质、光敏材料等物质中都扮演重要角色^[17-24]。

氢键在生命科学体系中起着双重作用，一方面，氢键是一种相对强的具有方向性的分子间作用力，可以使一个超分子体系相对稳定化；另一方面体现在氢键的动力学特征，对生命演化过程起着重要作用。

1.1.1 氢键的研究背景

美国化学家 Pauling^[25]是最早提出氢键理论的科学家之一，他认为在特定环境下，氢键是氢原子与另一个原子之间存在的相对较强的吸引力，而这种力并不是以实际化学键的形式存在。氢键是由极性很强的 X-H 键上的氢原子与另一个（可存在于同一种分子或另一种分子中）电负性很强、原子半径较小的原子（如 F、N、O 等）的孤对电子之间相互吸引而成的一种键，常用 X-H \cdots Y 表示。X-H 称为质子供体（proton donor），Y 称为质子受体（proton acceptor）。

能够形成氢键的物质非常广泛，如水、醇、胺、有机酸、无机酸、水合物、

氨合物等在同生命现象密切相关的蛋白质和核酸的结构中也存在氢键。氢键能存在于晶态、液态甚至气态物质之中。氢键的存在形式多样，最广泛存在于含有氢原子丰富的液体中，例如水中^[26-27]，而水是生命体系的重要介质。

在很多有机化合物的晶格中，氢键则是构建晶格的决定性要素，在晶体学中，要构建一个新的晶型，一个重要因素就是如何调控氢键的存在方式^[28]。在超分子纳米纤维材料中，溶液中胶束状聚集体可以通过氢键把具有光电响应功能的基团引入自组织，形成具有光电响应功能的纳米晶材料等。另外，氢键也可以以结晶水的形式存在于一些纳米晶材料表面，以控制纳米材料的量级以及改善纳米材料的光降解速率等^[29-30]，如图 1.1。

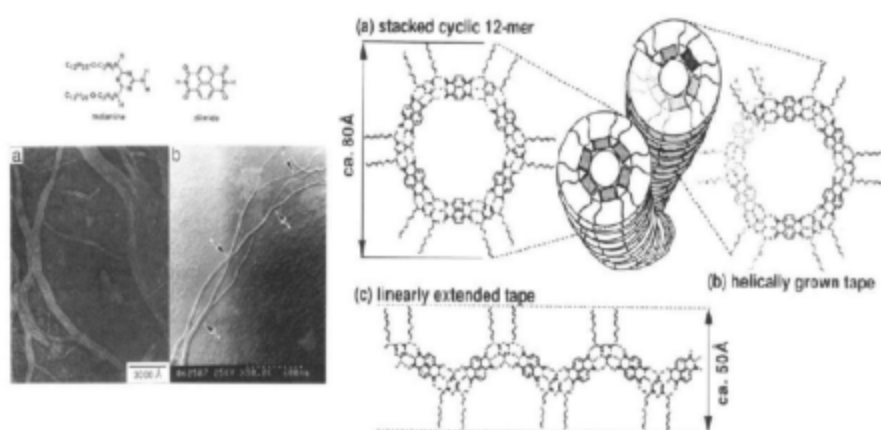


图 1.1 极性溶剂中由萘酰亚胺和互补的二烷基三聚氰胺形成的氢键调节的复合物诱导形成的三维介观尺寸的管状纳米结构图

自 20 世纪初发现氢键以来，人们对其进行了很广泛地研究，不断发现新形式的氢键，从最初的正常经典强氢键 $O-H\cdots O$ 到非经典 $C-H\cdots O$ 、 $N-H\cdots O$ 氢键，再到 π 型氢键、双氢键、蓝移型氢键以及新近的单电子氢键过渡金属原子直接参与的 $M-H\cdots O$ 、 $O-H\cdots M$ 、 $N-H\cdots M$ 氢键，对氢键的认识与理解也在很大程度上得到丰富和完善。

近年来，越来越多科学家尝试观测到氢键的存在构型，其中裘晓辉课题组^[31]在这方面取得了较大进展，如图 1.2。他们利用非接触原子力显微镜观测到真实空间下 8-羟基喹啉分子氢键的存在形式，精确解析了分子间氢键的构型，实现了对氢键键角和键长的直接测量，从而为分子间氢键的研究开辟了一条新路径。

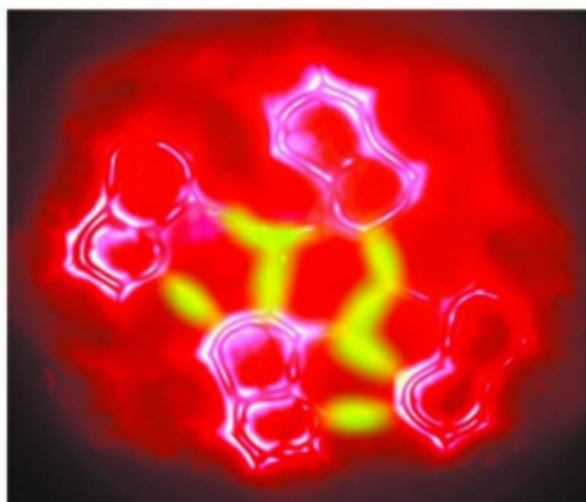


图 1.2 裘晓辉课题组报道的 8-羟基喹啉真实空间下的氢键

氢键之间相互作用的本身是有方向的、存在弱的相互吸引力，在一定程度上影响了分子或离子结构，从而使氢键在生物、化学等领域占有举足轻重的地位，并广泛应用于分子识别和分子组装等方面。其在物质的光物理、光化学、光生物等领域有至关重要的地位^[32-36]。

1.1.2 氢键对紫外-可见吸收光谱的影响

紫外-可见吸收光谱法是基于分子内电子跃迁产生的吸收光谱进行分析的一种常用的光谱分析法。紫外-可见吸收光谱的基本原理是利用在光的照射下待测样品内部的电子跃迁，电子跃迁类型：① $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁：指处于成键轨道上的 σ 电子吸收光子后被激发跃迁到 σ^* 反键轨道。② $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁：指分子中处于非键轨道上的 n 电子吸收能量后向 σ^* 反键轨道的跃迁。③ $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁：指不饱和键中的 π 电子吸收光波能量后跃迁到 π^* 反键轨道。④ $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁：指分子中处于非键轨道上的 n 电子吸收能量后向 π^* 反键轨道的跃迁。电子跃迁类型不同，实现跃迁需要的能量不同，如图 1.3 所示^[37]。

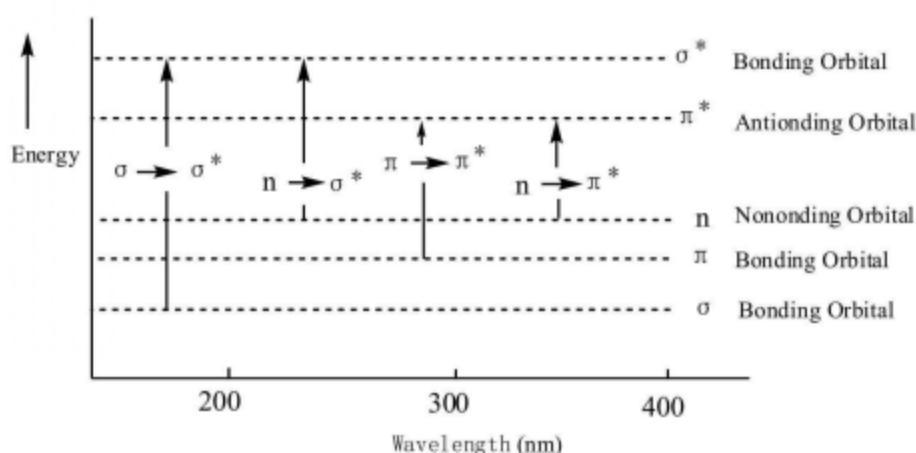


图 1.3 电子能级及跃迁示意图

由于化合物结构变化（共轭、引入助色团取代基）或采用不同溶剂后吸收峰位置向长波方向的移动，叫红移（长移）；吸收峰位置向短波方向的移动，叫蓝移（紫移，短移）。例如-COOR 基团能产生紫外-可见吸收的官能团，如一个或几个不饱和基团，或不饱和杂原子基团，C=C，C=O，N=N，N=O 等称为生色团（chromophore）；助色团（auxochrome）：本身在 200 nm 以上不产生吸收，但其存在能增强生色团的生色能力（改变分子的吸收位置和增加吸收强度）的一类基团。一般助色团为含有孤对电子的基团，如-OH，-SH 等。若有生色团或生色团与助色团并存，则分子在紫外可见光区有吸收，并伴随有分子本身电子能级的跃迁，故不同官能团可以吸收不同波长的光。

当分子受到激发时，一个电子从基态的 HOMO 跃迁至 LUMO，使激发态 LUMO 轨道上多一个电子，并且会受到取代基团的推拉电子效应和激发态共轭 π 电子的离域能影响。因此，分子在激发前后前线轨道有较大差异，电荷分布也有很大不同^[38-39]。

如果分子内或分子间存在氢键影响时，当生色团为质子受体时，分子 LUMO 轨道能量升高，HOMO 能量降低，能级差变大，因此分子吸收光谱发生一定程度的蓝移。相反，当生色团为质子供体时，激发态分子电荷发生反向流转，导致 LUMO 轨道能级降低，HOMO 轨道能级升高，能级差变小，因此吸收光谱则相应发生一定程度的红移现象^[40-44]。

1.1.3 氢键对单光子荧光发射光谱的影响

氢键是最重要的分子间或分子内的弱相互作用之一，因此发光材料的荧光发

射行为当然也会受到影响。分子吸收一定的能量后，电子从基态跃迁到激发单重态，在克服了系间窜跃、内转换、热辐射、振动弛豫、外转换等能量损失后，从激发单重态回到基态的过程中，即发荧光。分子的光吸收及发射原理如图 1.4^[45]。通常情况下，荧光发射光谱的研究范围从紫外到可见光区（250~700 nm）。

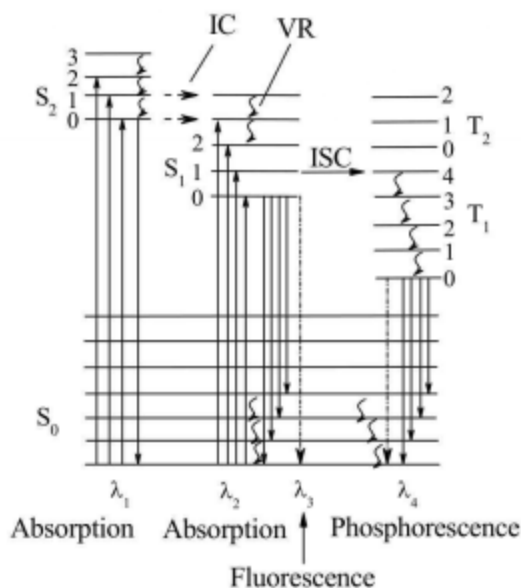


图 1.4 荧光、磷光体系能级图

由于氢键的作用，分子的 HOMO 与 LUMO 轨道都会发生一定程度的变化，而激发态的前线轨道受到的影响更大。因此无论是分子内还是分子间氢键作用，对荧光光谱的影响都会非常显著，通常较正常荧光发射光谱发生明显红移（100 nm 以上），从而表现出一个新的质子转移峰^[46]。另外，无论是荧光强度还是荧光量子产率，通常都会有明显的变化^[47]。

当基态分子受光激发而处于激发态时，由于电荷的重新分布，单个分子的质子由羟基迅速（纳秒甚至飞秒）转移至另一个分子的受电子基团如 $-C=N$ 键的氮上而由醇式结构转变为酮式结构，可见处于激发态的分子酮式结构相比醇式结构更加稳定。而分子由于发生互变异构导致激发态能量损失，所以我们常看到酮式发射较正常荧光发射有一个较大的红移，100 nm 左右^[48-50]。

1.1.4 氢键对双光子荧光发射的影响

具有双光子吸收（TPA）特性的非线性光学（NLO）材料以其在光限幅^[51-52]、三维精密加工业^[53-54]、上转换荧光^[55-56]、光动力治疗^[57-58]、数据存储^[59-60]、光成

像^[61-63]等领域的独特应用价值受到人们的广泛关注，正因为如此，如何提高材料的双光子吸收效率成为努力的重点，分子结构调控逐渐成为努力的重点方向^[64-65]。

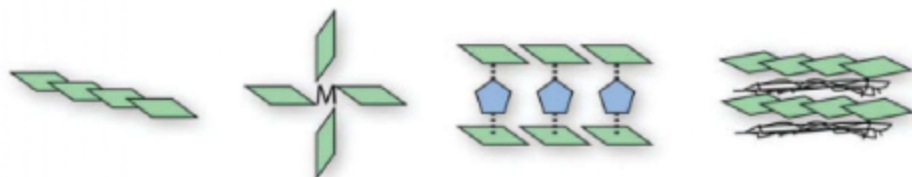


图 1.5 文献报道的^[76]通过氢键作用增大双光子吸收横截面的分子发展模型

研究证明^[66-67]，增加分子体积、维度是增加双光子吸收横截面的有效途径，如图 1.5。从电子结构、光物理过程的角度分析，强有力的分子间相互作用力是增加电荷转移与双光子吸收效率的有效途径。因此，功能分子具有 π -供电结构以及 π -吸电结构，或者二者同时存在的情况更有利于实现双光子吸收横截面的增大，因此分子间（内）的相互作用显得尤其重要^[68]。分子间（内）氢键作为重要的分子间作用力成为研究的主要方向，研究表明，分子间氢键的存在有利于极大地提高分子的双光子吸收横截面，尤其是在含有供、吸电子基团的分子体系中^[69]。

Zeng 等人^[70]设计了一类具有较大双光子吸收横截面及较高荧光量子产率的新型荧光探针，如图 1.6。该类荧光探针利用在激发态分子内发生质子转移反应时分子平面性增大，光诱导电子转移能力增强，从而实现 2PA 增加。实验发现，这类荧光探针在双光子诱导下，荧光效率比单光子提高 20 倍以上。

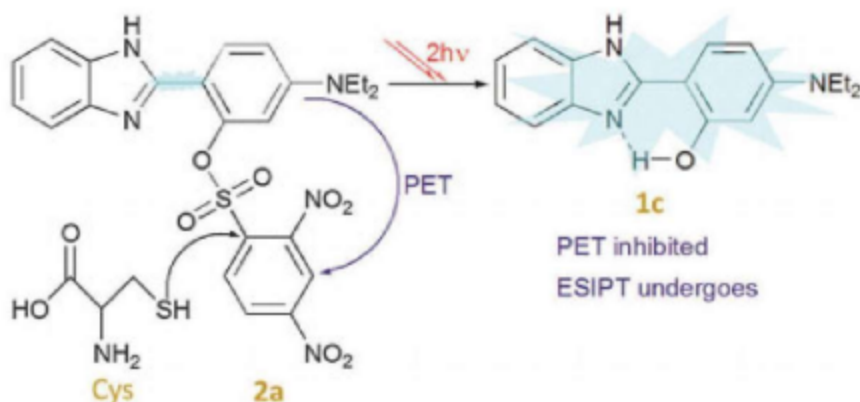


图 1.6 Lingyu Zeng 等人设计的通过氢键作用改善双光子吸收横截面的新型荧光探针

1.2 激发态下的光化学

化学反应的本质可以认为是分子内电子发生重排的过程，尤其是外层电子间的相互作用。在这个过程中伴随能量的变化，包括电荷转移、质子转移等，处于基态的分子是相对稳定的，不易发生化学反应，所以我们主要面对的是处于激发态的情况。处于基态的分子(S_0)往往会吸收来自分子外部的能量(光能、热能等)，使自身能量升高即达到激发态(主要是分子外层电子与光子之间的相互作用引起的)。处于激发态的分子极有可能发生相关的化学反应以及其他能量变化过程。

激发态分子具有大于化学键离解能的激发能时，便解离成分子碎片，其中超过化学键离解能的部分变为分子碎片的动能。通过激发能在分子间的转移，形成激发态复合物，发生电子转移和化学反应(如加成、脱氢反应)等。

在室温下，大部分有机分子的基态是处于电子的单重态结构(S_0)，如图 1.7。就是说，全部电子都是成对的，每对电子的自旋相反。受光激发，处于高占有轨道(HOMO)的电子被激发到分子高能空轨道，生成单重激发态(S_1, S_2, S_3)，其电子自旋是配对的。

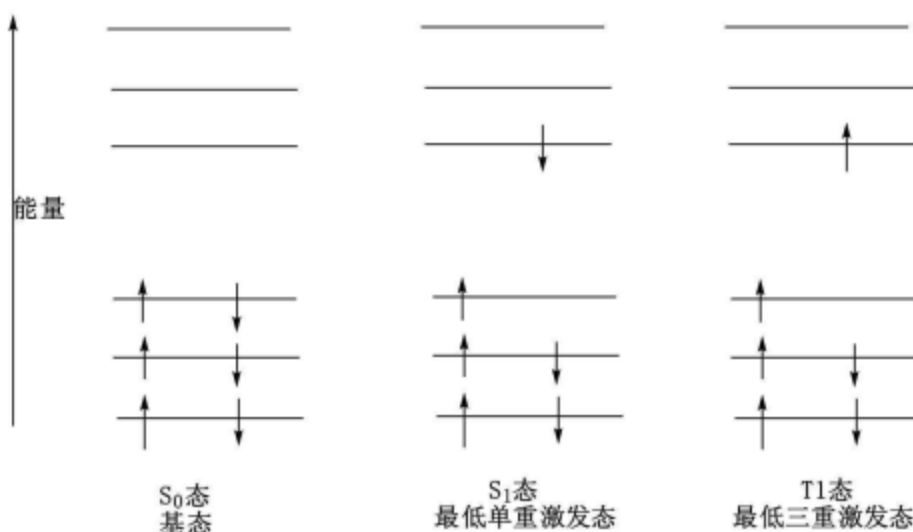


图 1.7 S_0 态、 S_1 态、 T_1 态的分子轨道图

按 Hund 法则，三重态的能量比相应的单重态低，因此，在快速振动平衡达到单重激发态的最低能级 S_1 后， S_1 态分子能够以非辐射系间窜越(ISC)的方式进行能量的重新分配，衰减至较低的重态，其电子自旋是平行、不配对的(T_1 ，

T_2 , T_3)。在大多数有机分子中, 最强的光吸收和光发射是单重态-单重态 (S_0 - S_1) 之间的跃迁, 而基态与三重态 (S_0 - T_1) 之间的转换是禁阻的。因为 T_1 比 S_1 寿命要长得多, 因此由三重态而来的光化学反应的概率比由单重态而来光化学反应的概率要高。

处于激发态的分子是不稳定的, 要通过各种方式来衰减能量, 常见激发态的失活主要包括物理失活和化学失活 (即化学反应), 而物理失活主要又分为分子内失活和分子间失活 (能量转移和电子转移), 分子内失活主要包括无辐射失活 (内转换和系间窜越) 和辐射失活 (荧光和磷光)。

激发态分子通过释放辐射 (即发光) 失活到基态的过程称为辐射跃迁, 包括荧光和磷光两种过程。辐射跃迁是分子内的失活过程, 基本特征是失活过程发光, 即激发态通过释放光子而释放出激发能, 从而回到基态。辐射跃迁是基态分子吸收光能达到激发态的逆过程^[71-73], 我们主要研究的是辐射失活过程中表现的相关光化学性质。

1.2.1 激发态质子转移反应

质子转移反应简言之就是质子从一个原子转移到另一个原子上的过程, 是一个重要化学分支学科, 得到了人们的广泛关注^[74-75]。这一基元反应在物理、化学、生物等领域中广泛存在, 其中包括酸碱中和、亲电加成、生物酶反应等^[76-78]。质子转移的过程伴随着电荷转移的发生, 也可以把这类反应当作原子核之间的相互作用。可见, 从物理学角度来讲, 电子的激发态与基态之间必然会有显著差异^[79-82]。比如, 芳香胺在基态的时候是一个弱碱, 而在激发态的时候往往变成酸性的, 像这样能够在激发态的时候变成质子供体并转化成阴离子的分子称之为光生酸, 反之为光生碱^[83]。

在光激发条件下, 具有氢键供体与受体能力的化学以及生物分子之间发生的质子转移反应可以分为激发态分子间质子转移 (Excited-state Intermolecular Proton Transfer, ESPT)^[84-86] 以及激发态分子内质子转移^[87] (Excited-state Intramolecular Proton Transfer, ESIPT)。与之对应的则是基态质子转移 (Ground-state Proton Transfer, PT)^[88]。

分子间的激发态质子转移通常指有机分子吸收光子后, 从基态至激发态, 分子失去质子会成为阴离子构型, 此时其可能表现双重荧光现象 (其中一个是正常的质子化荧光发射, 而另外一个显著红移的去质子化结构发出的荧光), 然后质子转移到其他溶剂分子或者溶质分子, 可见分子间激发态质子转移是分子在光照