

激光诱导瞬态吸收光谱研究 TMB 光致电子转移

潘 洋 赵珺姝 计媛媛 阎 蕾 俞书勤

(中国科学技术大学化学物理系 中国科学院选键化学重点实验室 合肥 230026)

TMB (*N,N,N',N'*-四甲基联苯胺) 的气相电离能很低 (6.1–6.8 eV), 在有机溶剂中很容易被光电离而生成阳离子自由基。此外, 激发态 TMB 还能被氧化性强的物质氧化而失去电子。本工作利用时间分辨激光诱导瞬态吸收光谱装置^[1], 以一台 Nd:YAG 激光器三倍频后的 355 nm 激光作为激发光源, 详细研究了 TMB 和五种缺电子烯反丁烯二腈 (Fumaronitrile, FN)、反丁烯二酸二甲酯 (Dimethyl fumarate, DMF)、反丁烯二酸二乙酯 (Diethyl fumarate, DEF)、3-苯基丙烯腈 (Cinnamitrile, CN) 和丁烯腈 (Crotonitrile, CrN) 在乙腈体系中的光引发电子转移反应和动力学过程。激光脉冲后在 480 nm 生成 TMB 激发三重态的特征吸收峰^[2]。加入不同缺电子烯后可以在 475 nm、820 nm 和 925 nm 观察到归属于 TMB 阳离子自由基的吸收峰^[3], 相应烯烃的阴离子自由基吸收亦在不同的波段被检测到。

各种缺电子烯能强烈地猝灭 TMB 激发三重态。由于 TMB 激发三重态在 480 nm 处与其阳离子自由基的吸收相互重叠, 所以将猝灭速率常数 k_q^T 的测量选定在 510 nm。实验中所测得的所有 k_q^T 值均接近或达到扩散控制速率极限 (乙腈中为 $1.9 \times 10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)。TMB 的荧光同样被这些烯烃有效猝灭, k_q^S 亦达到扩散控制极限。所有电子转移反应的自由能变化 ΔG 均小于零, 也从热力学上证实了光引发电子转移反应发生的可能性。

关键词 瞬态吸收光谱, 激发三重态, 缺电子烯, 电子转移

中图分类号 O644.12, O644.18

参考文献

- 1 潘洋, 盛振宇, 李江, 等. 化学学报, 2004, **62** (14): 1293-1298
PAN Yang, SHENG Zhenyu, LI Jiang, *et al.* Acta Chimica Sinica, 2004, **62** (14): 1293-1298
- 2 Alkatis S A, Gratzel M. J Am Chem Soc, 1976, **98** (12): 3549-3554
- 3 Wheeler J, Nelson R F. J Phys Chem, 1973, **77** (20): 2490-2492

Photo-induced electron transfer from triplet TMB to electron poor olefins

PAN Yang ZHAO Junshu JI Yuanyuan YAN Lei YU Shuqin

(Laboratory of Bond-selective Chemistry, Department of Chemical Physics,
University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Photoinduced electron transfer reactions of *N,N,N',N'*-tetramethylbenzidine (TMB) with several electron poor olefins in acetonitrile solution have been studied by using laser flash photolysis and steady-state fluorescence quenching method. The triplet state of TMB at 480 nm was found to undergo reductive quenching with the electron acceptors of fumaronitrile, dimethyl fumarate, cinnamitrile, crotonitrile and diethyl fumarate. The detection of ion radical intermediates in the photolysis reactions confirms the proposed electron transfer mechanism, as expected from thermodynamics. The quenching rate constants of triplet TMB were determined at 510 nm, where all the k_q^T values approach or reach to diffusion controlled limit. In addition, fluorescence quenching rate constant k_q^S was also obtained by calculating with Stern-Volmer equation.

KEYWORDS Transient absorption spectrum, Triplet, Electron-poor olefin, Electron transfer**CLC** O644.12, O644.18

国家自然科学基金 (20273066) 资助

第一作者: 潘洋, 男, 1976 年 4 月出生, 1998 年毕业于安徽师范大学化学系, 在读博士研究生

通讯联系人: 俞书勤