

利用瞬态吸收光谱和动力学分析吖啶橙在三叔丁基苯酚中的 PCET 机理

Ian N. Stanton, Ph. D.

前言：

理解小分子质子耦合电子转移 (PCET) 反应的基本原理, 是太阳能燃料, 生物信号, 有机电子研究的核心。结合光生成激发态和出现的激发态物种的光谱和动力学信息, 研究者能够得知在这些应用中的 PCET 反应机理。爱丁堡仪器 LP980 瞬态吸收光谱仪是市售的, 唯一的一款, 可以同时连接 ICCD 相机获取光谱信息, 并由软件自动切换至 PMT 检测器, 获取动力学信息的仪器。



Figure 1:爱丁堡仪器 LP980

实验部分：

北加利福尼亚大学, 教堂山分校的 Jillian L. Dempsey 教授, 利用爱丁堡仪器 LP, 配置 ICCD 相机和 PMT 检测器记录了著名的荧光基团——吖啶橙在三叔丁基苯酚中的光谱和动力学信息, 从而研究 PCET 反应机理 (J. Am. Chem. Soc. 2014, 136, 12221-12224)。

天美创科仪器(北京)有限公司
北京市朝阳区天畅园7号楼(100107)

t 010-64010651
f 010-64060202
e til_ai@techcomp.cn
w www.techcomp.cn

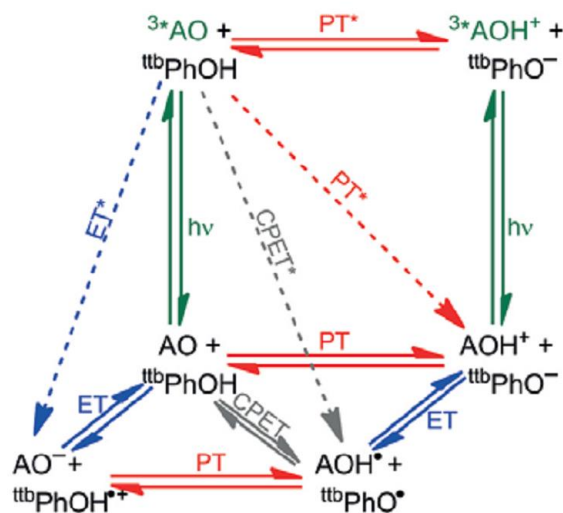
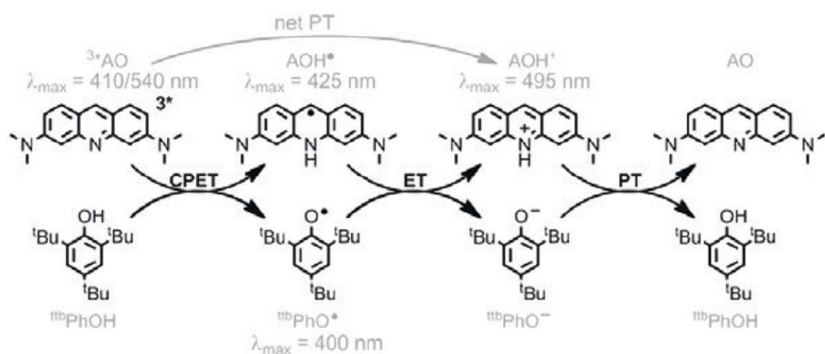


Figure 2: 在光激发的吡啶橙 (AO) 和三叔丁基苯酚 (${}^{\text{ttb}}\text{PhOH}$) 之间的 PCET 反应路径



吡啶橙因为在细胞成像中可以给 DNA 和 RNA 着色而被人们熟知，同时它也具有高效的系间窜越过程，及长寿命的三重态自由基阳离子，是观察光致诱导 PCET 反应的理想物质。酚类，如三叔丁基苯酚，长期以来，由于它与酪氨酸非常相似而成为研究对象，也因为其在光合作用 II 过程，即对太阳光的吸收过程中的重要作用，使得三叔丁基苯酚成为理想的光化学基础研究的结合物。

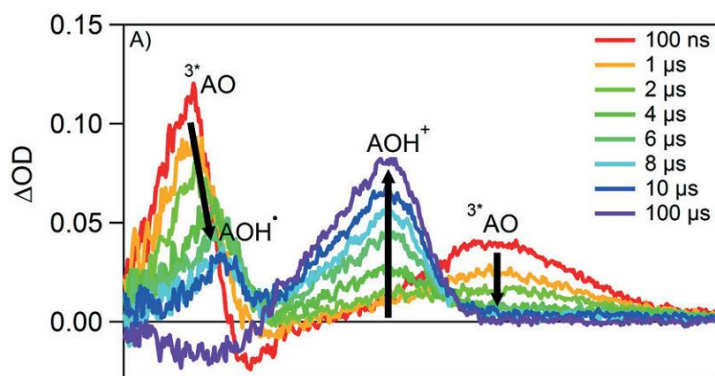


Figure 3: PCET 机理的光诱导瞬态吸收光谱, 40 μM 吡啶橙, 1 mM 三叔丁基苯酚, 溶剂为乙腈;
激发波长 425 nm

吡啶橙在 PCET 反应中产生的每一种中间态, 都被 ICCD 相机记录下来, 并反应在瞬态吸收光谱中。甚至可以从谱图中观察到三重态 ^3AO 从 410nm 红移到 425nm, 即变为 AOH^* 的过程。更深入的研究观测到了吡啶橙寿命的寿命剧烈变化, 即随着三叔丁基苯酚浓度的增加, 使吡啶橙三重激发态被猝灭的过程(Figure 4)。

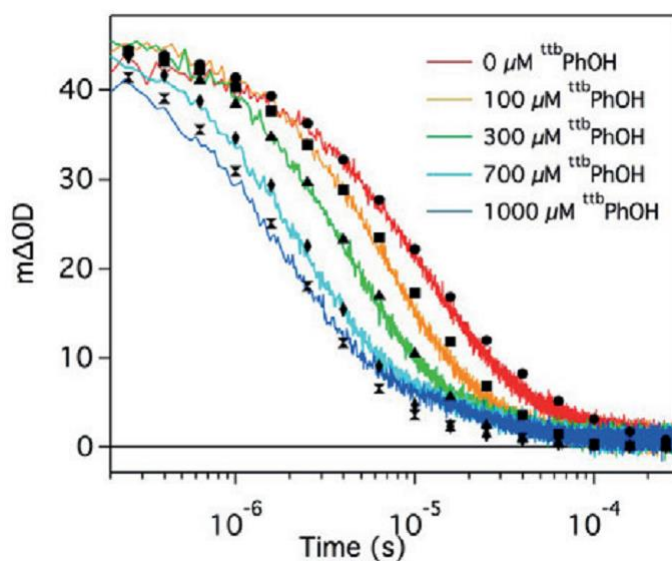


Figure 4: 吡啶橙的三重态寿命随三叔丁基苯酚浓度增加的变化, 溶剂为乙腈; 寿命观测波长为 560nm

结论：

利用已知瞬态吸收光谱特性的化合物模型, 可以帮助理解 PCET 行为的基本原理。从而有助于太阳能吸收新装置的设计, 以及更好的理解生物信号。爱丁堡仪器 LP980 光谱仪, 带有 ICCD 检测器及 PMT 检测器, 完美的匹配相关测试。

Link to Article: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja505755k>

Figures reprinted with permission from J. Am. Chem. Soc. 2014, 136, 12221-12224.
Copyright 2014 American Chemical Society.