

咪唑及其衍生物对 9-氟基蒽的荧光猝灭机理的研究

白凤莲* 王竹庭 樊琳 陈尚贤

(中国科学院化学研究所, 北京, 100080)

虞群 叶建平

(中国科学院感光化学研究所, 北京, 100012)

本文研究咪唑及其衍生物对 9-氟基蒽(9CNA)的荧光猝灭机理。结果表明, 猝灭过程有以下三种方式: (1) 一系列 *N*-烷基咪唑及 1, 4-二咪唑丁烷、反式 1, 2-二咪唑环丁烷、*N*-苄基咪唑等对 9CNA 的荧光猝灭是通过形成激基复合物。(2) 咪唑对 9CNA 的荧光猝灭是通过形成氢键。(3) 1, 3-二咪唑丙烷及 *N*-乙烯基咪唑对 9CNA 的荧光猝灭是属于一般碰撞猝灭过程。以上所有猝灭过程主要都是来自电荷转移相互作用。另外, 还讨论了空间位阻对形成激基复合物的影响。并由稳态和动态荧光实验结果, 应用 Ware 关于激基复合物的形成和解离的动力学公式计算出一系列光物理速率常数。

9-氟基蒽是光氧化反应常用的敏化剂。荧光猝灭是荧光现象中的一个基本过程^[1], 也是研究光物理过程的一个重要手段^[2,3]。因此, 关于荧光猝灭机理的研究也是一个十分重要的课题。本文通过稳态和瞬态荧光猝灭实验, 详细研究了咪唑生色团上带有不同的取代基对荧光猝灭的影响。

实 验

试剂 9CNA(E.P.), 东京化成公司产品、*N*-酰氨基咪唑(OhOz)(E.P.), 东京化成公司产品。咪唑(Oz)是由鞍山热工研究所提供的光谱纯试剂。一系列咪唑衍生物如甲基咪唑(MeOz)、乙基咪唑(EtOz)、丙基咪唑(PrOz)、丁基咪唑(BuOz)、己基咪唑(HeOz)、异丙基咪唑(*i*-PrOz)、乙烯基咪唑(VOz)、烯丙基咪唑(AlOz)、苄基咪唑(BzOz)、1, 3-二咪唑丙烷(1, 3BOP)、1, 4-二咪唑丁烷(1, 4DOB)等由相应的卤代烷(O.P. 或 A.R.) 与咪唑用相转移催化法合成^[4], 产品经三次以上重结晶, 并用熔点及元素分析 IR, NMR, MS 等方法测试产物的组成和结构。聚乙烯基咪唑(PVOz)由 VOz 自由基引发聚合, 聚合物经五次重沉淀提纯。1, 2-反式二咪唑环丁烷(1, 2DOO)按文献[5]的方法合成与纯化。苯(A. R.), 北京化工厂产品。

仪器及测试条件 稳态荧光测定用日本日立 MPF-4 型荧光光谱仪。瞬态荧光测定用日本 Horiba NAES-1100 型 ns 荧光光谱仪。激发波长为 410 nm。在此激发波长, 咪唑及其衍生物已无吸收。所有荧光实验均在 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 恒温条件下进行。

结 果 和 讨 论

9CNA 是常用的光氧化敏化剂。由于蒽环上带了一个氟基, 所以是一个典型的受体分子。

1989 年 2 月 25 日收到。本工作得到分子动态及稳态结构国家开放实验室(由北京大学化学系和中国科学院化学研究所联合办)的部分资助, $1M = 1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

当在 9CNA 的苯溶液中加入咪唑或其衍生物时, 发生荧光猝灭。下面分别讨论三种不同的猝灭过程。

形成激基复合物 当在 9CNA 溶液中加入咪唑的衍生物如 1,4DCB, 1,2DCC, BzCz 和一系列 *N*-烷基咪唑时, 与 9CNA 的荧光被猝灭的同时, 长波区出现一个新的、宽而无结构的谱带, 其发射强度随着咪唑衍生物浓度的增加而增加, 这一变化通过一等发射点(图 1)。加咪唑衍生物前、后的 9CNA 的激发光谱是相同的, 说明基态下并无相互作用。由归一的发射谱图可以分解出激基复合物的发射谱带(图 2)。取 $\lambda_{530\text{nm}}$ 处在不同咪唑衍生物浓度下的发射强度减去 9CNA 在 $\lambda_{530\text{nm}}$ 处单分子荧光强度即为激基复合物的荧光强度。以 F_E/F_M 对 $[Q]$ 作图也是一条直线^[3] (F_E, F_M 分别为激基复合物和单分子荧光强度, $[Q]$ 为猝灭剂浓度), 斜率表示咪唑衍生物与 9CNA 形成激基复合物的几率, 用 k_e 表示。

咪唑衍生物对 9CNA 荧光的猝灭规律符合 Stern-Volmer 方程, 即 $F_M^0/F_M = 1 + k_{sv}[Q]$, $k_{sv} = k_q\tau_0$, 式中 F_M^0, F_M 分别为未加和已加咪唑衍生物后的 9CNA 的荧光强度, 取 $\lambda_{437\text{nm}}$ 处的荧光强度表示。 K_{sv} 为表观猝灭常数。 τ_0 为 9CNA 本身的荧光寿命, 在本实验条件下为 10.7 ns。 k_q 为稳态猝灭常数。 $[Q]$ 为猝灭剂浓度。

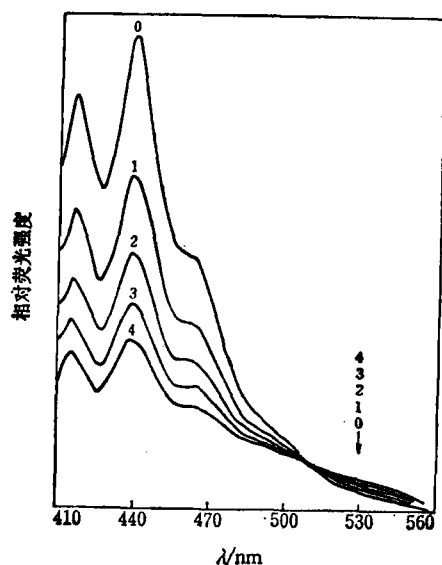


图 1 9CNA + MeCz 在苯溶液中的发射光谱

[9CNA]: $5 \times 10^{-5}\text{M}$;
[MeCz]: 0—0, 1— 0.37×10^{-2} , 2— 0.74×10^{-2} ,
3— 1.2×10^{-2} , 4— $1.7 \times 10^{-2}\text{M}$

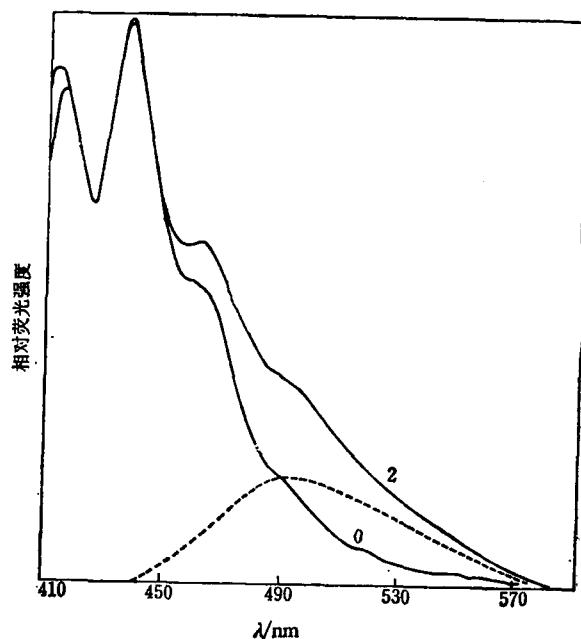


图 2 9CNA + MeCz 在苯溶液中的发射光谱
归一图及分解出的激基复合物谱带

[9CNA]: $5 \times 10^{-5}\text{M}$;
[MeCz]: 0—0, 2— $1.7 \times 10^{-2}\text{M}$; ———: 分解出的
激基复合物发射谱

表 1 列出了一系列咪唑衍生物对 9CNA 猝灭的 k_q , k_e 及 $E_{ox}^{[7]}$ 等发射点的波长位置等。用一系列的氧化电位来表示咪唑及衍生物的给电子能力。一般说来, E_{ox} 越小, 则 k_q, k_e 就越大, 可见猝灭作用主要来自电荷转移相互作用。如在咪唑环上带了强的吸电子基团酰氨基后, 改变了咪唑环的给电子性, 所以 OhCz 根本不能猝灭 9CNA 的荧光。但是在 E_{ox} 相同的情况下, k_e, k_q 也不尽相同。如 PrCz 和 *i*-PrCz, 尽管它们的 E_{ox} 相同, 但 k_q, k_e 却相差很大, PrCz 几乎是 *i*-PrCz 的两倍。显然这是由于分子结构的不同, *i*-PrCz 比 PrCz 有更大的位

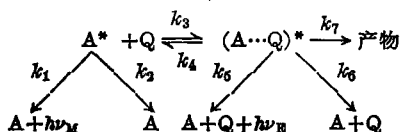
阻. 聚乙烯基咔唑(PVCz)则是更极端的情况, 因为咔唑环是连在 $(-\text{CH}_2-\text{CH}-)$ 链的侧基上, 咔唑环之间有很大的空间位阻, 故很难与 9CNA 接近形成激基复合物, 所以 PVCz 对 9CNA 几乎无猝灭作用. 另外由 1, 2 DCC 和 1, 3 BCP 相比, 虽然 1, 3 BCP 的 E_{ox} 比 1, 2 DCC 的还小, 它们都可以猝灭 9CNA 的荧光, 且 1, 3 BCP 的 k_q 比 1, 2 DCC 的还大, 但却不能与 9CNA 形成激基复合物. 1, 2 DCC 的两个咔唑环分别连在环丁烷的上下两侧, 9CNA 可以与咔唑环充分接近而形成激基复合物. 而 1, 3 BCP 的两个咔唑环是连在 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 链上, 类似于在 PVCz 中的情况, 不容易与 9CNA 形成激基复合物. 以上结果说明了 9CNA 与咔唑衍生物形成激基复合物的条件除了取决于咔唑衍生物的 E_{ox} 之外, 空间位阻也是必须考虑的重要因素.

表 1 9CNA 加咔唑及其衍生物后的 k_q , k_s , 等发射点以及咔唑衍生物的 E_{ox} 值

化合物	$E_{ox}(\text{V})^*$	等发射点(nm)	$k_{SV}(\text{M}^{-1})$	$k_q(10^9\text{M}^{-1}\text{s}^{-1})$	$k_s(\text{M}^{-1})$
MeCz	1.30	510	111.7	10.4	7.5
EtCz	1.32	512	112.1	10.5	7.3
PrCz	1.33	511	92.2	8.6	6.3
BuCz	1.31	510	91.6	8.6	6.0
HeCz		510	96.1	9.0	6.0
AlCz		509	86.3	8.1	5.0
4-PrCz	1.33	518	60.6	5.7	3.1
BzCz		506	57.2	5.3	4.2
1, 4DCB	1.33	517	93.0	8.7	4.2
1, 2DCC	1.75	510	90.7	8.5	4.7
Cz	1.78	—	122.1	11.4	—
VCz		—	90.9	8.5	—
1, 3 BCP	1.50	—	104.8	9.8	—
ChCz		—	—	—	—
PVCz		—	—	—	—

* E_{ox} 值取自参考文献[7], 以饱和甘汞电极作参比电极.

以 9CNA-MeCz 为例, 测定了 MeCz 对 9CNA 荧光寿命的猝灭. 根据 Ware 的理论^[2, 8], MeCz 对 9CNA 的猝灭过程可用以下光物理过程表示:



式中、 A^* 表示 9CNA 的激发态, Q 表示猝灭剂 MeCz, k_1 和 k_2 分别为 9CNA 经辐射跃迁和无辐射跃迁回到基态的速率常数, k_3 为形成激基复合物的速率常数, k_4 为激基复合物解离的速率常数, k_5 和 k_6 分别为激基复合物经辐射和无辐射跃迁回到基态的速率常数, k_7 为经激基复合物得到产物的速率常数.

9CNA 的荧光寿命为 10.7 ns. 当加入 MeCz 后, 它可以和 9CNA 形成激基复合物, 而且可以解离, 因此在 λ 450 nm 处的荧光发射随时间的衰减不再是单指数方程, 而是双指数, 由 Ware 的动力学方程^[2, 8]:

$$[\text{A}^*]_{(t)} = c_1 e^{-\lambda_1 t} + c_2 e^{-\lambda_2 t}$$

并有

$$\lambda_1 + \lambda_2 = k_1 + k_2 + k_3[\text{Q}] + k_4 + k_7$$

其中, $k_p = k_5 + k_6 + k_7$

($c_1, c_2, \lambda_1, \lambda_2$ 所代表的意义见文献[2]和[6])

λ_1 和 λ_2 是可测的, 以 $(\lambda_1 + \lambda_2)$ 对 $[Q]$ 作图(图 3), 得一直线, 其斜率为 k_3 ; 截距为 $k_1 + k_2 + k_4 + k_p$. 结合稳态荧光猝灭的结果, 求出一系列速率常数如下:

$$k_q = k_{SV}/\tau_0 = 1.03 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

由作图得:

$$\text{斜率 } k_3 = 1.26 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1},$$

$$\text{截距} = k_1 + k_2 + k_4 + k_p = 1.51 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$$

$$k_1 + k_2 = 1/\tau_0 = 9 \times 10^7 \text{ s}^{-1},$$

$$k_4 + k_p = 6.1 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$$

由

$$k_4/k_p = k_3/k_q - 1,$$

求得

$$k_p = 5 \times 10^7 \text{ s}^{-1},$$

$$k_4 = 1.1 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$$

由 $k_{diff} = 8RT/2000\eta = 1.7 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 即苯在 25°C 时的扩散系数, 得出

$$k_3/k_{diff} = 0.74, \text{ 表示形成激基复合物的效率.}$$

另外测定了 9CNA-MeCz 中在 $\lambda 535 \text{ nm}$ 处的荧光衰减, 其衰减也是双指数方程. 但随着 MeCz 浓度的增大, 长寿命组份增加, 最后趋于单指数衰减(表 2), 寿命为 22.9 ns . 根据 Birks^[6] 的光物理速率常数的定义, 当 $1/[Q] \rightarrow 0$ 时, $k_D = 1/\tau_D$, 所以由激基复合物的寿命($\tau_D = 22.9 \text{ ns}$)可以求出形成激基复合物的速率常数 k_D .

$$k_D = k_5 + k_6 = 1/\tau_D = 4.4 \times 10^7 \text{ s}^{-1},$$

$$k_7 = 6 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$$

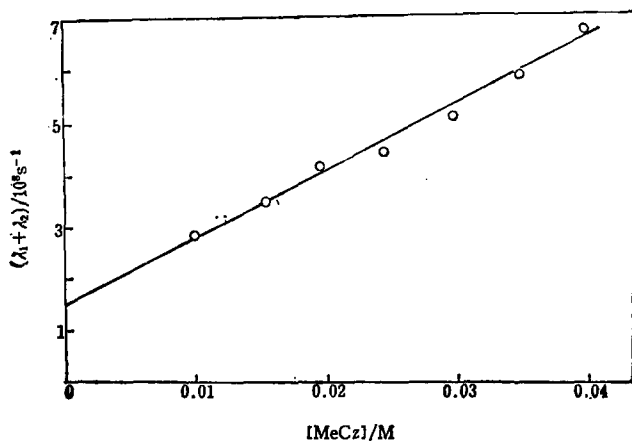


图 3 9CNA-MeCz 体系中, $(\lambda_1 + \lambda_2)$ - $[MeCz]$ 图

由以上光物理速率常数的结果可见: k_3 和 k_{diff} 在一个数量级, 可见形成激基复合物是扩散控制过程. 由 $k_3/k_{diff} = 0.74$ 可见形成效率还是比较高的. 由 $k_4 = 1.1 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ 说明了所形成的激基复合物可以解离, 但 k_4 相对于 k_3 小了三个数量级. 由 $k_7 = 6 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ 说明经由激基复合物生成产物的速率常数更小. k_q 和 k_3 相比属于同一数量级, 说明 MeCz 对 9CNA 的猝灭主要是因为形成了激基复合物.

一般碰撞猝灭 由表 1 还可以看出, VCz, 1.3BOP 都能猝灭 9CNA 的荧光, 与一系列的

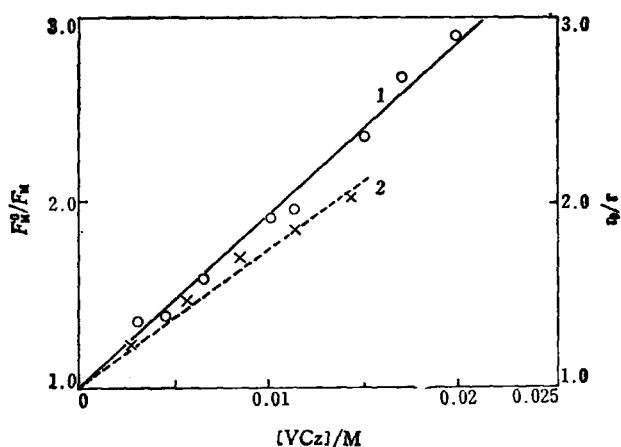


图4 VCz对9CNA猝灭的Stern-Volmer图

[9CNA]: 5×10^{-5} M; λ_{em} : 437 nm;1— F_0/F ; 2— τ_0/τ 表2 9CNA-MeCz在 $\lambda 535$ nm处的荧光衰减数据

[MeCz] (10^{-2} M)	A_1 (%)	τ_1 (ns)	A_2 (%)	τ_2 (ns)
0.47	39.3	5.32	60.7	20.3
1.02	23.9	4.14	76.1	22.0
1.54	18.2	3.66	81.8	22.8
1.99	15.5	2.86	84.5	22.9
2.46	9.9	1.96	90.1	22.9
3.01	13.2	2.25	86.8	23.1
3.51	9.4	2.08	90.6	22.9
4.03	7.6	1.62	92.4	22.9

 A_1 , A_2 分别为 τ_1 和 τ_2 成分各位的百分数。

N-烷基吡唑相比, k_q 并不小, 但观察不到激基复合物荧光。由 VCz 对 9CNA 的荧光寿命的猝灭, 加入 VCz 后, 9CNA 的荧光仍是单指数衰减, 稳态和动态猝灭都服从 Stern-Volmer 方程 (图 4), 可见是简单的碰撞猝灭。稳态荧光猝灭的表观常数略大于动态猝灭常数, 可能是与扩散有关的瞬态效应的结果^[8]。VCz, 1.3BCP 不能与 9CNA 形成激基复合物, 除了上面已经讨论的与空间、位阻有关以外, 可能还和吡唑环上的电荷分布有关, 进一步的研究还在进行之中。

表3 9CNA加Cz后在 $\lambda 450$ nm处的荧光衰减数据*

[Cz] (10^{-2} M)	a_1	τ_1 (ns)	a_2	τ_2 (ns)	χ^2
0	0.176	10.7	—	—	1.26
0.33	0.0548	2.36	0.159	7.91	1.09
0.57	0.0731	4.28	0.127	7.26	1.09
0.90	0.0933	3.37	0.116	6.30	1.19
1.18	0.0934	2.20	0.145	5.42	1.16
1.50	0.0921	2.68	0.0442	5.34	0.94
1.77	0.0122	3.44	0.0753	8.04	0.799

* 荧光衰减用 $F(t) = a_1 e^{-t/\tau_1} + a_2 e^{-t/\tau_2}$ 双指数方程拟合。

形成氢键 由咔唑对 9CNA 的猝灭规律, 稳态荧光也遵守 Stern-Volmer 方程, 但观察不到激基复合物的发射光谱。加入咔唑后的 9CNA 的荧光衰减不再是单指数, 而是双指数(表 3), 可见咔唑对 9CNA 的猝灭不是一般的碰撞猝灭。由咔唑分子的结构推断可能是与处在激发态的 9CNA 形成了 $N\cdots H-N$ 氢键^[8], 虽然在激发和发射光谱中都观察不到氢键的谱带, 但由寿命的测试结果说明了有氢键形成。

感谢中国科学院化学研究所任德源同志提供 1, 2DCC 样品。

参 考 文 献

- [1] Lakowicz, J. R., "*Principles of Fluorescence Spectroscopy*", Plenum, New York, 1983, p. 257.
- [2] Ware, W. R.; Watt, D.; Holmes, J. D., *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, 96, 7853.
- [3] Ware, W. R.; Holmes, J. D.; Arnold, D. R., *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, 96, 7861.
- [4] 徐广智, 王玉珍, 王竹庭, 沈其丰, 唐有祺; 中国科学, 1980, 453.
- [5] Brown, K. H.; Montillier, J. P., *Photogr. Sci. Eng.*, 1978, 22, 22.
- [6] Birks, J. B., "*Photophysics in Aromatic Molecules*", Wiley-Interscience, London, 1970, p. 301.
- [7] 鄢宝珍, 杨其民, 黄月仙, 王竹庭, 化学学报, 1982, 40, 882.
- [8] Matin, M. M.; Ware, W. R., *J. Phys. Chem.*, 1978, 82, 2770.

Study on 9-Cyanoanthracene Fluorescence Quenching Mechanism by Carbazole and Its Derivatives

Bai, Feng-Lian* Wang, Zhu-Ting Fan, Lin Chen, Shang-Xian

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing, 100080)

Yu, Qun Ye, Jian-Ping

(Institute of Photographic Chemistry, Academia Sinica, Beijing, 100012)

Abstract

The quenching mechanism of 9-cyanoanthracene (9CNA) fluorescence by carbazole and its derivatives was studied. The results show that the quenching process can be in three different ways: exciplex formation, H-bonding formation in the excited state of 9CNA and general collision. All the above quenching effects chiefly come from charge transfer interaction. In addition, the steric hindrance is also important for exciplex formation. The photophysical rate constants were obtained based on Ware kinetics scheme of exciplex formation and dissociation. Both steadystate and transient fluorescence measurements were employed for the determination of the rate constants.