

树枝形聚合物修饰的双 8-羟基喹啉光物理研究

张 鲁^{1,3} 游长江¹ 陈金平¹ 杨国强² 李 嫒^{1*}(¹中国科学院理化技术研究所, 北京 100101; ²中国科学院化学研究所光化学重点实验室, 北京 100080;
³中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要 研究了树枝形聚合物修饰的双 8-羟基喹啉衍生物(*Gn*-QMQ, *n*=1~3)在二氯甲烷和乙腈中的荧光猝灭过程和荧光衰减过程。随着代数 *n* 的增加, 猝灭速率常数减小, 核心双 8-羟基喹啉基团荧光寿命增长, 非辐射失活速率常数减小。研究表明, 随着代数的增加, 树枝形骨架对核心基团的位点分离作用增大, 在乙腈中树枝形骨架趋于紧密构象, 具有更强的位点分离作用。

关键词: 芳醚树枝形聚合物, 8-羟基喹啉, 荧光猝灭, 荧光衰减

中图分类号: O644

Dendritic Bis-(8-hydroxyquinoline) Derivatives: Studies on the Fluorescence Quenching and DecayZHANG, Lu^{1,3} YOU, Chang-Jiang¹ CHEN, Jin-Ping¹ YANG, Guo-Qiang² LI, Yi^{1*}*(Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, P. R. China;**²Key Laboratory of Photochemistry, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, P. R. China;**³Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, P. R. China)*

Abstract The fluorescence quenching and the fluorescence decay of a series of dendritic bis-(8-hydroxyquinoline) derivatives (*Gn*-QMQ, *n*=1~3) were studied. The quenching rate constant decreased and fluorescence lifetime increased with the generation *n* increase, which resulted from an increased site-isolating effect of the dendritic structure on the core. Photophysical studies in different solvents indicated that there was an enhanced site-isolating effect in CH₃CN.

Keywords: Poly(aryl ether) dendrimer, 8-hydroxyquinoline, Fluorescence quenching, Fluorescence decay

自 1985 年树枝形聚合物(dendrimer)被合成出来^[1], 这种具有精美结构的化合物引起了化学、物理、材料、信息科学等多个领域科学家的浓厚兴趣^[2-4]。树枝形聚合物支化结构具有对核心功能基团的位点分离作用^[5-6], 外围可以连接大量的官能团作为光捕获天线^[7-8], 近年来对树枝形聚合物光物理、光化学性质的研究越来越广泛。

8-羟基喹啉作为配体可以和多种金属离子配合形成稳定的配合物, 这种特性使其在分析化学中有着广泛的应用^[9], 近年来 8-羟基喹啉铝在电致发光

材料中的应用更是拓宽了它的应用范围^[10-11]。我们设计合成了 1~3 代芳醚树枝形聚合物修饰的双 8-羟基喹啉衍生物(*Gn*-QMQ, *n*=1、2、3, 结构见图 1), 报道了它们的合成和稳态光物理性质^[12]。本工作是对该系列化合物光物理性质研究的进一步深入, 利用荧光猝灭和荧光衰减的方法研究树枝形聚合物对核心基团的位点分离作用。

1 实验部分**1.1 试剂及仪器**

Received: September 27, 2005; Revised: November 2, 2005. *Correspondent, E-mail: yili@mail.ipc.ac.cn; Tel: 010-64865872.

国家自然科学基金(20273081)资助项目

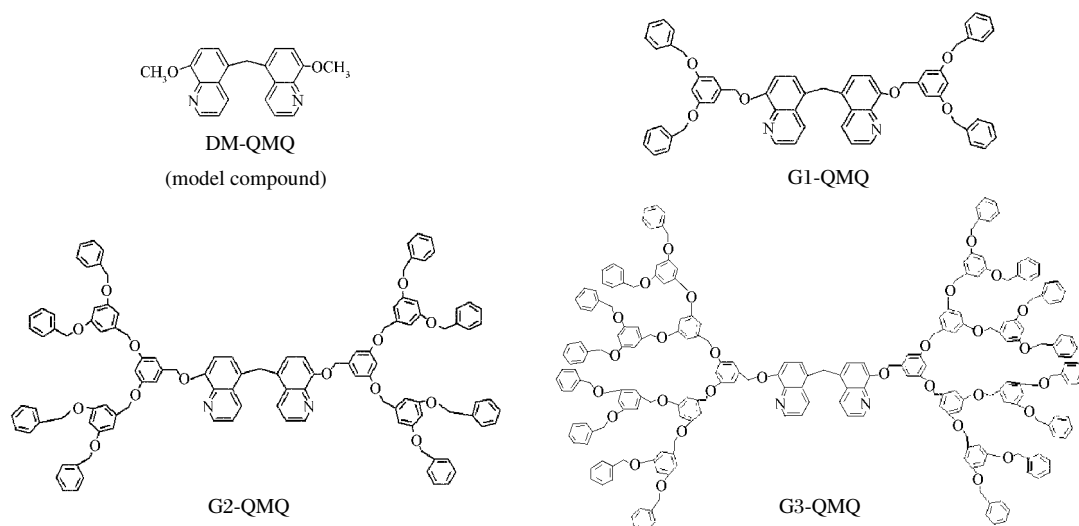


图 1 模型化合物和目标化合物结构式

Fig.1 Structures of DM-QMQ and G_n -QMQ compounds

化合物为本实验室合成,合成方法参见文献[12],纯度达到 99%以上;光谱测试用溶剂二氯甲烷(CH_2Cl_2)、乙腈(CH_3CN)均按照文献的标准方法进行处理^[13];2,4-二氯苯酚(DCP)为北京化工厂试剂,纯度 99%,使用前经过重结晶处理.

吸收光谱用日本岛津公司 UC-1601PC 紫外-可见吸收光谱仪测定,稳态荧光光谱用日本日立公司 F-4500 荧光光谱仪测定,荧光衰减过程用单光子计数 Edinburgh FLS920 荧光寿命检测系统检测.

1.2 实验方法和步骤

荧光猝灭和衰减过程实验中,样品溶液浓度均为 $1.8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,以微量进样器注入适量高浓度猝灭剂溶液,测量前通氮气使溶液混合均匀并除氧.激发波长为 325 nm,检测 400 nm 处荧光发射强度

的变化.荧光衰减过程的检测波长在二氯甲烷中为 400 nm,在乙腈中为 409 nm.

2 结果与讨论

2.1 2,4-二氯苯酚对 G_n -QMQ 猝灭过程研究

以 2,4-二氯苯酚作为猝灭剂,研究其对 G_n -QMQ 核心喹啉基团荧光猝灭过程.图 2 为模型化合物 DM-QMQ 二氯甲烷溶液加入不同浓度猝灭剂 DCP 的吸收光谱,核心喹啉基团(QMQ)与 DCP 在基态没有强相互作用,而且喹啉基团的吸收相比 DCP 位于更长波长处,可以选择性激发分子中的喹啉基团, G_n -QMQ($n=1\sim 3$)的吸收光谱与模型化合物的吸收光谱类似.

分别研究了良溶剂二氯甲烷和不良溶剂乙腈中

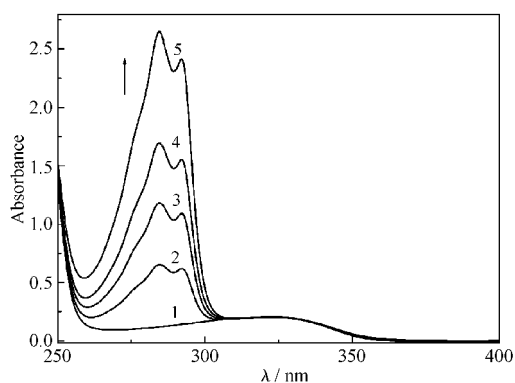


图 2 模型化合物的二氯甲烷溶液加入 DCP(2,4-二氯苯酚)后的吸收光谱

Fig.2 Absorption spectra of DM-QMQ with different amount of DCP(2,4-dichlorophenol)

[DM-QMQ]: $1.8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; [DCP]: 0, 0.20, 0.40, 0.59, $1.00 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ for curves 1~5, respectively.

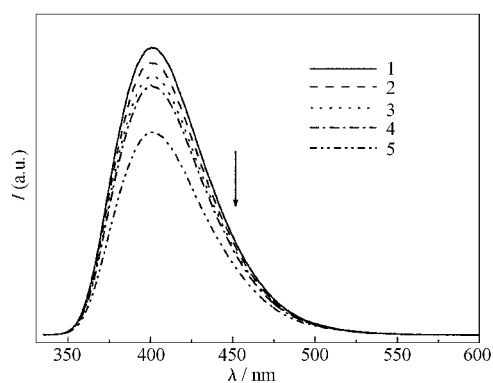


图 3 模型化合物的二氯甲烷溶液加入 DCP 后荧光发射光谱

Fig.3 Fluorescence spectra of DM-QMQ with different amount of DCP

[DM-QMQ]: $1.8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; [DCP]: 0, 0.20, 0.40, 0.59, $1.00 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ for curves 1~5, respectively.

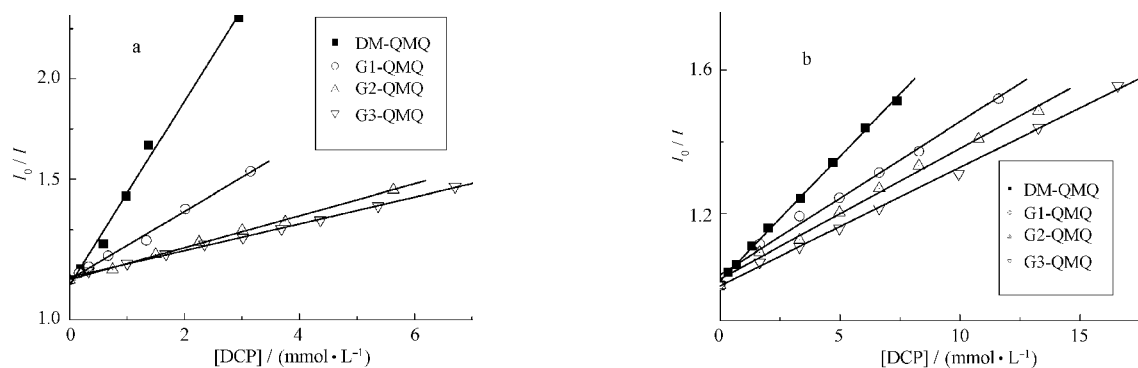


图4 二氯甲烷和乙腈中 DCP 对 DM-QMQ 和 Gn-QMQ 的 Stern-Volmer 曲线

Fig.4 Experimental Stern-Volmer plots for addition of DCP to DM-QMQ and Gn-QMQ in CH_2Cl_2 (a) and CH_3CN (b)

的荧光猝灭过程. 以 325 nm 光激发 DM-QMQ 和 Gn-QMQ, 随着猝灭剂 DCP 的加入, 核心喹啉基团的荧光被猝灭, 图 3 为模型化合物 DM-QMQ 的二氯甲烷溶液中加入不同浓度 DCP 时的荧光发射光谱图, 随着 DCP 浓度的增加, 荧光强度降低, 乙腈溶液中的猝灭实验与在二氯甲烷中相似.

以 DM-QMQ 和 Gn-QMQ 在 400 nm 处荧光发射强度的变化对猝灭剂 DCP 浓度作图, 图 4 为 DM-QMQ 和 Gn-QMQ 在二氯甲烷和乙腈中的 Stern-Volmer 曲线, 利用 Stern-Volmer 方程(1)计算 DM-QMQ 和 Gn-QMQ 受 DCP 猝灭的速率常数.

$$I_0/I = 1 + K_{sv}[Q] = 1 + k_q\tau_0[Q] \quad (1)$$

式中, I_0 和 I 分别表示未加猝灭剂和加入猝灭剂后的荧光强度, K_{sv} 为 Stern-Volmer 曲线的斜率, 又称为表观猝灭速率常数, τ_0 为没有猝灭剂存在时发光基团的荧光寿命, k_q 为双分子猝灭速率常数, 在动态猝灭情况下受扩散速率控制. 利用 Stern-Volmer 方程计算得到的表观猝灭速率常数和结合荧光寿命结果 (见 2.2) 得到的双分子猝灭速率常数列于表 1 中.

二氯甲烷中, 表观猝灭速率常数 K_{sv} 随着代数的增加逐渐减小, 模型化合物的 K_{sv} 是 G3-QMQ 的近 7 倍, 表明随着代数的增加核心基团周围的位阻增大, 猝灭剂对核心基团荧光猝灭难度增加, 这与 Ng 等^[10]的实验结果相似. 乙腈中 K_{sv} 随代数的变化趋势与二氯甲烷中相似, 但变化程度远小于二氯甲烷中的情况.

双分子猝灭速率常数 k_q 随代数变化趋势与 K_{sv} 的变化趋势一致, 但在 1 代和 2 代化合物间有一个跳跃. 这可能是由于 1 代化合物的外围取代基较小, 其与猝灭剂之间的作用与模型化合物类似, 都是典型的小分子间的猝灭过程. 当外围的取代基增大至 2~3 代时, 支化骨架上众多的芳醚基团在核心喹啉

基团周围形成了屏障, 增大了核心区域周围的微观粘度, 使猝灭剂向核心扩散困难, 从而降低了 k_q . 我们还注意到, 不论是模型化合物或者是 1~3 代的树枝形聚合物, 二氯甲烷中的猝灭速率常数均比乙腈中的猝灭速率常数大, 这可能是由于溶剂的共猝灭作用^[15].

吸收光谱中看不到 DM-QMQ 和 Gn-QMQ 与猝灭剂 DCP 在基态存在强相互作用, 荧光衰减结果也显示随着猝灭剂的加入荧光寿命逐渐变短, 表明 DCP 对 DM-QMQ 和 Gn-QMQ 的荧光猝灭是动态猝灭过程. 由于喹啉基团的荧光发射波长都在 350 nm 以上, 与猝灭剂的吸收没有光谱重叠, 因此 DCP 对喹啉基团荧光的猝灭可以排除通过能量传递过程的可能性, 猝灭应该是通过电子转移过程进行的.

2.2 Gn-QMQ 荧光衰减过程研究

我们分别测定了 Gn-QMQ 在二氯甲烷和乙腈中的荧光衰减过程. 二氯甲烷中, 各代化合物均呈现单指数荧光衰减过程; 而在乙腈中, 1 代和 2 代目标化合物为单指数荧光衰减过程, 但 G3-QMQ 的荧光衰减曲线用单指数拟合出现很大偏差, 只能用双指数形式进行拟合. 表 2 列出了各化合物荧光寿命.

从表 2 所列结果可以看出, 核心喹啉基团的荧光寿命随树枝形聚合物代数的增加而增大, 说明了

表 1 DCP 对各化合物的表观猝灭速率常数(K_{sv})和双分子猝灭速率常数(k_q)

Table 1 Observed quenching rate constant (K_{sv}) and bimolecular quenching rate constant (k_q) for DM-QMQ and Gn-QMQ

		DM-QMQ	G1-QMQ	G2-QMQ	G3-QMQ
$K_{sv}/(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1})$	CH_2Cl_2	458	170	79	66
	CH_3CN	69	42	36	33
$10^{-9} k_q/(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	CH_2Cl_2	38	33	14	10
	CH_3CN	6.0	7.2	4.3	3.6

表 2 室温下二氯甲烷和乙腈中 **Gn-QMQ** 荧光寿命
Table 2 Fluorescence lifetimes (τ) of **Gn-QMQ** in CH_2Cl_2 and CH_3CN at ambient temperature

	$\tau(\text{ns})$		
	G1-QMQ	G2-QMQ	G3-QMQ
CH_2Cl_2	5.1	5.5	6.2
CH_3CN	5.8	8.3	6.4(54%), 12.2(46%)*

*Average lifetime is 9.1 ns; The percentage indicates the proportion of each lifetime species.

树枝形聚合物骨架对核心的保护作用,亦即位点分离作用. G3-QMQ 在不良溶剂乙腈中出现两个寿命(括号中百分数表示相应寿命发光组分在体系中所占百分比).从吸收光谱和荧光发射光谱看,并没有新的发光体生成,我们认为这是由于外围树枝形聚合物骨架在乙腈中发生了明显的构象变化(严重折叠),在核心的喹啉基团周围形成不同微环境的结果.类似的现象也出现在 Adronov 等^[10]设计的树枝形聚合物体系中.此结果也为树枝形聚合物在不同溶剂中的构象变化提供了间接实验依据.

在前面的工作中^[12]我们报导了化合物 **Gn-QMQ** 的荧光量子产率,1 到 3 代 **Gn-QMQ** 荧光量子产率分别为 0.43、0.46、0.50(CH_2Cl_2)和 0.56、0.64、0.73(CH_3CN).利用化合物的荧光量子产率和荧光寿命,由公式(2)、(3)可以计算 **Gn-QMQ** 单重激发态的荧光衰减速率常数(k_f)和非辐射失活速率常数(k_d),式中 Φ_f 和 τ 分别为荧光量子产率和荧光寿命.计算得到的 k_f 和 k_d 结果列于表 3 中.

$$k_f = \Phi_f / \tau \quad (2)$$

$$k_d = (1/\tau)(1 - \Phi_f) \quad (3)$$

Gn-QMQ 核心基团荧光衰减速率常数 k_f 随代数增加变化不大(在二氯甲烷中几乎没有变化),而非辐射失活速率常数 k_d 随代数增加明显减小.这是因为非辐射失活部分来源于周围溶剂分子的猝灭作用,

表 3 不同溶剂中 **Gn-QMQ** 荧光衰减和非辐射失活速率常数

Table 3 Fluorescent rate constants (k_f) and non-irradiative rate constants (k_d) for **Gn-QMQ** in different solvents

	CH_2Cl_2		CH_3CN^a	
	$10^{-7}k_f(\text{s}^{-1})$	$10^{-7}k_d(\text{s}^{-1})$	$10^{-7}k_f(\text{s}^{-1})$	$10^{-7}k_d(\text{s}^{-1})$
G1-QMQ	8.4	11.2	9.5	7.6
G2-QMQ	8.3	9.8	7.7	4.3
G3-QMQ	8.1	8.0	8.0	3.0

^a G3-QMQ calculated with the average lifetime

随代数增加的树枝形骨架对核心基团的位点分离作用减弱了溶剂分子对核心基团的猝灭,这与分子间猝灭速率常数的结果一致.二氯甲烷中 1~3 代 **Gn-QMQ** 化合物的 k_d 均比乙腈中大,其原因与 2.1 中所述猝灭实验相同,说明不良溶剂中分子趋于更为紧密的构象,对核心基团具有更强的位点分离作用.

3 结 论

对 **Gn-QMQ** 猝灭过程和荧光衰减过程研究结果表明,猝灭剂 DCP 对 **Gn-QMQ** 的猝灭速率常数随代数增加而减小,核心喹啉基团的荧光寿命随代数增加而增大,说明随着代数的增加,树枝形骨架对核心基团的位点分离作用增大.在不良溶剂中树枝形骨架趋于紧密构象,具有更强的位点分离作用.

References

- Tomalia, D. A.; Baker, H.; Dewald, J.; Hall, M.; Kallos, G.; Martin, S.; Roeck, J.; Ryder, J.; Smith, P. *Polym. J.*, **1985**, **17**: 117
- Grayson, S. M.; Fréchet, J. M. J. *Chem. Rev.*, **2001**, **101**: 3819
- Shortreed, M. R.; Swallen, S. F.; Shi, Z. Y.; Tan, W.; Xu, Z.; Devadoss, C.; Moore, J. S.; Kopelman, R. J. *Phys. Chem. B*, **1997**, **101**: 6318
- Jiang, D. L.; Aida, T. *Nature*, **1997**, **388**: 454
- Stephens, P. J.; Jollie, D. R.; Warshel, A. *Chem. Rev.*, **1996**, **96**: 2491
- Hecht, S.; Fréchet, J. M. J. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, **40**: 74
- Adronov, A.; Fréchet, J. M. J. *Chem. Comm.*, **2003**, 1701
- Balzani, V.; Ceroni, P.; Maestri, M.; Saudan, C.; Vicinelli, V. *Top. Curr. Chem.*, **2003**, **228**: 159
- Phillips, J. P. *Chem. Rev.*, **1956**, **56**: 271
- Sapochak, L. S.; Padmaperuma, A.; Washton, N.; Endrino, F.; Schmett, G. T.; Marshall, J.; Fogarty, D.; Burrows, P. E.; Forrest, S. R. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, **123**: 6300
- Kido, J.; Kimura, M.; Nagai, K. *Science*, **1995**, **267**: 1332
- Liu, B.; You, C.; Han, Y.; Chen, J.; Zhang, L.; Yang, G.; Li, Y. *Photographic Science and Photochemistry*, **2005**, **23**(2): 129
- Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F.; Perrin, D. R. *Purification of laboratory chemicals*. Oxford: Pergamon Press, 1966
- Ng, A. C. H.; Li, X. Y. Ng, D. K. P. *Macromolecules*, **1999**, **32**: 5292
- Vögtle, F.; Plevoets, M.; Nieger, M.; Azzellini, G. C.; Credi, A.; De Cola, L.; de Marchis, V.; Venturi, M.; Balzani, V. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, **121**: 6290
- Adronov, A.; Gilat, S. L.; Fréchet, J. M. J.; Ohta, K.; Neuwahl, F. V. R.; Fleming, G. R. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, **122**(6): 1175