

单冠醚取代酞菁形成的络合物中的荧光猝灭*

李希友 陈艳丽¹ 许慧君²

(山东师范大学化学系, 济南 250014; ¹ 济南联合大学化学系, 济南 250002;

² 中国科学院感光化学研究所, 北京 100101)

摘要 在溶液中, 单冠醚取代酞菁依靠冠醚的络合作用可以和含碱金属离子的受体分子形成络合物. 这种络合物的形成有利于酞菁和受体分子间的光致电子转移反应, 使得酞菁的荧光被强烈地猝灭. 根据体系的化学平衡和酞菁荧光被受体分子猝灭的机制建立了数学模型, 运用实验数据和最小二乘法曲线拟合得到了酞菁和受体分子形成的络合物的稳定常数.

关键词: 酞菁, 荧光猝灭, 络合物

学科代码: B030703

酞菁是一类大环平面配体, 作为有机功能材料在许多的高新技术领域有重要的应用前景^[1-4]. 我们将冠醚的识别作用和自组装能力与酞菁的功能性相结合, 设计合成了一种冠醚取代酞菁化合物^[5], 希望借助冠醚的识别作用来组装一些具有特殊性质的酞菁超分子体系. 并研究了这类单冠醚取代酞菁化合物的成膜性质以及它们和苦味酸盐形成的络合物体系的 LB 膜的制备^[6]. 本文主要报导在溶液体系中, 由单冠醚取代酞菁和一些电子受体形成的络合物体系, 酞菁的荧光被猝灭的一些实验结果.

关于超分子中各发色团间的光致电子转移和能量传递已有不少的报导^[7]. 但关于依靠冠醚的络合作用, 将一个电子受体和一个电子给体连接在一起, 研究这种络合物中的电子转移的工作尚未见文献报导. 我们选取了两种硝基苯衍生物 (对硝基苯甲酸盐和苦味酸盐) 作为电子受体, 分别研究了它们和酞菁在溶液中络合物的形成以及随猝灭剂的加入, 酞菁荧光被猝灭的情况. 根据体系中存在的化学平衡, 为此体系中的荧光猝灭建立了一个数学模型, 并利用实验结果, 计算了络合物的稳定常数 (K_{sv}).

1 实验部分

1.1 仪器与实验方法

荧光光谱是在 Hitachi F-4500 荧光光谱仪上测定. 测定时将酞菁的氯仿溶液稀释至 10^{-6}

1998-08-17 收到修改稿, 1998-12-07 收到修改稿. 联系人: 李希友. * 国家自然科学基金资助项目

$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右, 然后在此溶液中加入不同浓度的猝灭剂 (甲醇溶液), 震荡 10 min 后测定其荧光光谱. 荧光寿命用 Horiba NAES-1100 单光子计数时间分辨荧光光谱仪测定 ($\lambda_{\text{ex}} = 615 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 710 \text{ nm}$). 数据经微机用最小解卷积程序处理, 所用酞菁的浓度为 $4.12 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

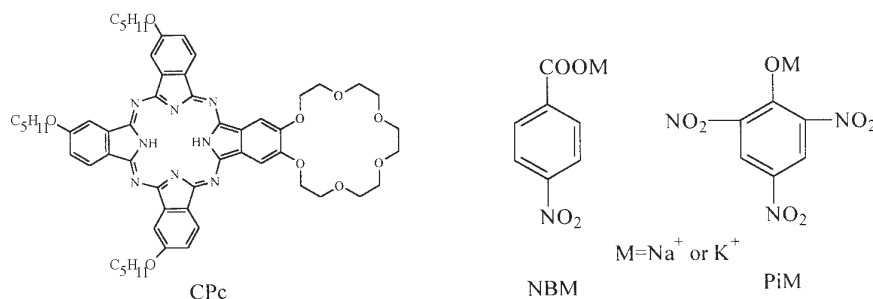


图 1 单冠醚酞菁和猝灭剂的结构

Fig. 1 The structure of mono-crown-ether phthalocyanine and the quenchers

1.2 材料

用于光物理性质测定的溶剂为分析纯试剂, 用前经干燥重蒸检测无干扰后使用. 所用单冠醚取代酞菁为本室合成, 其结构式如图 1 所示. 合成方法和纯化步骤可参见文献 [1], 几种猝灭剂的结构如图 1 所示, 是在甲醇溶液中用碱中和相应的酸制得.

2 结果与讨论

2.1 溶液中络合物体系的吸收光谱和荧光光谱

在单冠醚取代酞菁的溶液中加入对硝基苯甲酸盐或苦味酸盐时, 体系的吸收光谱无论从吸光值的大小还是吸收峰的位置都观察不到明显的变化. 这说明酞菁和受体分子在基态没有任何作用. 但在体系的荧光光谱中可以观察到酞菁的荧光被强烈地猝灭. 在同样的浓度范围内, 以无冠醚取代的酞菁代替单冠醚取代的酞菁进行相同的实验时观察不到荧光猝灭现象. 这一实验结果说明, 在溶液中单冠醚取代酞菁和含有碱金属离子的四种受体分子形成了络合物, 在络合物体系内发生了荧光猝灭 (图 2 所示为酞菁荧光被猝灭的 Stern-Volmer 猝灭曲线).

2.2 荧光寿命

运用单光子计数技术测定了不同浓度的猝灭剂存在时, 酞菁的荧光寿命. 测定结果显示, 在有猝灭剂存在时, 酞菁的荧光呈双指数衰减. 其中一个为酞菁的荧光寿命, 为 7.1 ns. 另一个随着猝灭剂种类的不同而不同. 当猝灭剂为对硝基苯甲酸钾或对硝基苯甲酸钠时, 它的值为 3.6 ns. 当猝灭剂为苦味酸盐时它为 2.9 ns. 但不受猝灭剂浓度的影响. 这一结果说明, 在体系中只有静态的猝灭过程. 这种猝灭为络合物体系内的荧光猝灭.

考虑到酞菁为一个大的共轭体系, 具有较小的氧化还原电位 ($E(D^+/D^-) = 1.13 \text{ eV}$) 和较高的第一激发态能量 ($E_s = 1.77 \text{ eV}$), 而对硝基苯甲酸盐和苦味酸盐的氧化还原电位较高 (对硝基苯甲酸盐的氧化还原电位 $E(A^-/A) = -0.4 \text{ eV}$; 苦味酸盐的氧化还原电位 $E(A^-/A) = 0 \text{ eV}$), 酞菁和这些分子间的光致电子转移反应的自由能变化 $\Delta G (\Delta G = E(D^+/D^-) - E(A^-/A) - E_s)$ 都为负值. 所以为热力学自发的反应. 酞菁的荧光猝灭可能是酞菁分子和受体分子之间的光致电子转移反应的结果. 络合物的形成, 将酞菁分子和受体分子紧紧地结合

在一起, 它们之间的电子转移反应被加速, 所以荧光猝灭变得明显. 我们曾经用氯化钠或氯化钾来代替相应的对硝基苯甲酸盐或苦味酸盐进行相同的实验, 没有发现荧光猝灭现象. 说明此体系的荧光猝灭不是由碱金属离子单独引起的, 而是整个受体分子中的作用.

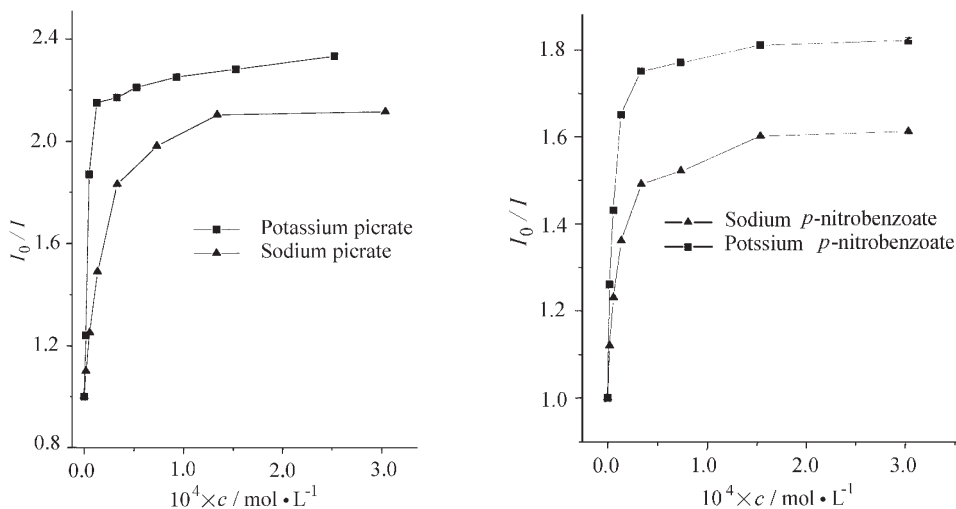
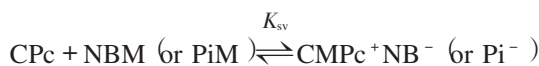


图 2 酞菁荧光的 Stern-Volmer 猝灭曲线

Fig. 2 Stern-Volmer fluorescence quenching curves of phthalocyanine

2.3 络合物体系的稳定常数

根据以上荧光光谱和荧光寿命的研究, 我们可以断定在溶液中单冠醚取代酞菁和各种受体分子形成了络合物. 图 2 的 Stern-Volmer 荧光猝灭曲线显然不符合通常的 Stern-Volmer 公式. 由图 2 还可以看出, 对于同种猝灭剂钾盐的猝灭程度要大于相应的钠盐. 这说明荧光猝灭和冠醚对金属离子的络合稳定常数有关. 在此体系中, 存在如下一个化学平衡:



当没有猝灭剂存在时, 体系的荧光强度为

$$I_0 = \alpha c_0 \quad (1)$$

在有猝灭剂存在下, 体系的荧光有两部分组成, 一是没有络合的游离的单冠醚取代酞菁分子的荧光 (αc_{pc}), 另一部分是络合物中, 酞菁的荧光发射 ($\beta (c_0 - c_{pc})$). 即:

$$I = \alpha c_{pc} + \beta (c_0 - c_{pc}) \quad (2)$$

根据公式(1)和(2)可以推导出如下一个公式:

$$\frac{2c_0 (I - I_0)}{I_{lim} - I_0} = a + c - ((a + c)^2 - 4c_0c)^{1/2} \quad (3)$$

式中: I_{lim} 为猝灭剂浓度足够大时体系中酞菁的荧光强度 (βc_0), c 为猝灭剂的浓度, a 为常数, 等于 $c_0 + 1/K_{sv}$. 利用荧光猝灭实验数据, 根据此公式进行非线性最小二乘法曲线拟合, 可以得

到 a 进而得到 K_{sv} . 所得拟合曲线和实际的实验点很接近 (图 3), 说明我们选用的公式符合实际情况. 根据拟合所得数据计算的 K_{sv} 的大小列于表 1.

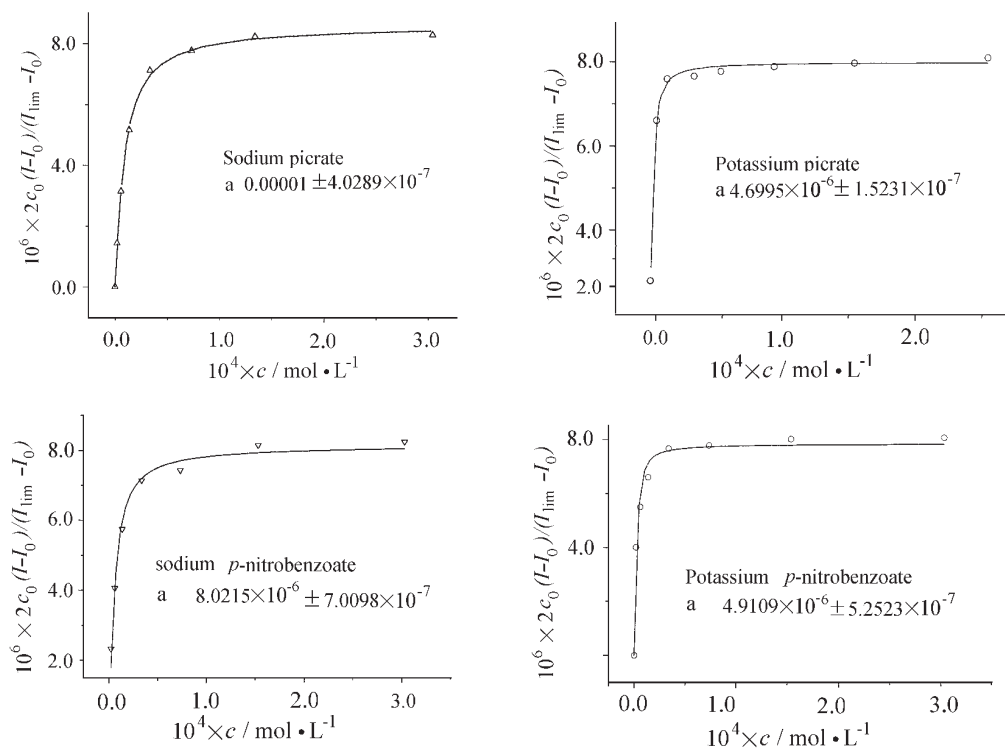


图 3 荧光猝灭实验数据和按公式(3)进行非线性拟合所得曲线

Fig. 3 The experiment date nonlinear least square fitting curves of the fluorescence quenching systems by equation (3)

Point: experiment date; Curve: fitting result

表 1 经非线性拟合所得各络合物的稳定常数

Table 1 The stability constants deduced from the non-linear least square fitting

	sodium picrate	potassium picrate	sodium <i>p</i> -nitrobenzoate	potassium <i>p</i> -nitrobenzoate
log K_{sv}	5.23	6.23	5.41	6.11

由表中的数据可以看出, 络合物体系的稳定常数主要决定于碱金属离子, 单冠醚取代酞菁和钾盐形成的络合物的稳定常数要高于和钠盐形成的络合物. 这是由于我们用的单冠醚酞菁中, 冠醚基团为 18-冠-6, 它和钾离子的络合要比和钠离子的络合稳定得多.

3 结论

单冠醚取代酞菁化合物依靠冠醚对金属离子的络合作用, 可以和含有碱金属离子的受体化合物形成络合物, 这种络合物的形成可以加速酞菁和受体分子间的电子转移反应, 使得酞菁的荧光被强烈地猝灭. 根据荧光猝灭的数据, 经非线性最小二乘法曲线拟合可以计算出酞菁和各受体分子间形成的络合物稳定常数.

参 考 文 献

- 1 Phthalocyanines, Properties and Applications, ed. Lenzhoff C C and Lever A B P, Vol. 3, 1-3, New York; VCH, 1989-1993
- 2 Hanack M, Lang M. *Adv. Mater.*, **1994**, *6*(11): 819
- 3 Cook M J. *J. Mater. Sci. Mater. Electron*, **1994**, *5*: 117
- 4 Roisin P, Wright J D, Nolte R J M, Siecken O E, Thorpe S C. *J. Mater. Chem.*, **1992**, *2*(1): 131
- 5 Li X Y, Xiong G X, Xu H J. *Chin. Chem. Lett.*, **1997**, *8*(9): 32
- 6 Li X Y, Xu H J. *Chin. Chem. Lett.*, **1998**(in press)
- 7 Ward M D. *Chem. Soc. Rev.*, **1997**, *26*: 365

The Fluorescence Quenching in the Complex of Crown-ether Substituted Phthalocyanine and Electron Acceptor*

Li Xiyou Chen Yanli¹ Xu Huijun²

(*Chemistry Department, Shandong Normal University, Ji'nan 250014; ¹Chemistry Department, Ji'nan United University, Ji'nan 250002; ²Institute of Photographic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101*)

Abstract Phthalocyanines bearing one crown-ether void can form complex with electron acceptors which contain alkali metal ions. The electron transfer reactions could be accelerated by the formation of the complex and the fluorescence of phthalocyanine was quenched significantly in this system. No fluorescence quenching of phthalocyanines without crown-ether substituted was observed under the same conditions. The steady constants of the complex can be calculated by non-linear least square fit method.

Keywords: Phthalocyanine, Fluorescence quenching, Complex

Received 1998-08-17, revised 1998-12-07, Correspondent: Li Xiyou. * The Project Supported by NSFC