

咕吨染料与给体和受体之间光致分子间和分子内的电子转移反应

赵占功 沈 涛*

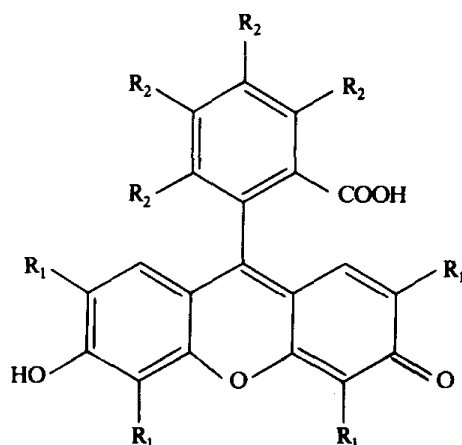
(中国科学院感光化学研究所, 北京 100101)

摘 要

合成了一些电子给体, 电子受体和含咕吨染料的二元化合物. 在激发染料时, 测定和计算了染料与给体和受体之间的光致分子间和分子内的电子转移的速率常数和效率. 发现激发的咕吨染料可与多种, 其中包括很弱的给体和受体之间进行有效的光致电子转移反应. 分子间的反应速率常数受扩散控制, 有浓度的影响. 闪光光解的实验表明, 在浓度较低时, 主要是通过染料的三重激发态来进行的. 如存在异种电荷, 则产生静态猝灭. 分子内的光致电子转移反应与溶液的浓度无关, 可从染料的单重激发态直接有效地进行.

关键词: 光致电子转移反应, 咕吨染料

咕吨(xathene)染料具有下面的通式. 常用的咕吨染料有荧光素(1, 英文名 fluorescein, 简记为 FL, 染料索引号 C. I. 43350), 曙红(2, eosin, EO, C. I. 45380), 赤鲜红(3, erythrosin, ER, C. I. 45430), 孟加拉玫瑰红(下面简称玫瑰红, 4, rose bangal, RB, C. I. 45440)等.



染料

(1——荧光素: $R_1 = H$, $R_2 = H$; 2——曙红: $R_1 = Br$, $R_2 = H$; 3——赤鲜红: $R_1 = I$, $R_2 = H$; 4——玫瑰红: $R_1 = I$, $R_2 = Cl$)

本文 1990 年 3 月 19 日收到.

* 通讯联系人.

本文以咕吨染料的物理化学特性为基础,研究了这类染料与电子给体和电子受体之间的光致电子转移反应,讨论了分子间和分子内光致电子转移反应的主要特征.

一、实验部分

1. 原料

荧光素、曙红、玫瑰红均为北京化工厂生产的指示剂. 使用前用重结晶或柱色谱提纯,纯度用薄层色谱确认.

赤鲜红系东京化成株式会社的产品,纯度足够直接使用. 所用测试的溶剂为分析纯,用光谱方法检验,均未发现任何异常现象.

2. 合成

(1)模型化合物荧光素乙酯(FLEt),曙红乙酯(EOEt)和荧光素二乙基化合物(EOEt₂)的合成 参照 Acree 和 Slagle 的方法^[1]分别从 FL 和 EO 的二钠盐来合成.

FLEt:

UV-Vis(MeOH): $\lambda_{\max} = 500 \text{ nm}$.

IR(KBr): $\nu_{\max}(\text{C}=\text{O}) = 1710 \text{ cm}^{-1}$.

NMR(CDCl₃): 0.9, t, 3 H; 4.1, q, 2 H; 6.5—8.3, m, 10 H.

EOEt:

UV-Vis(MeOH): $\lambda_{\max} = 530 \text{ nm}$.

IR(KBr): $\nu_{\max}(\text{C}=\text{O}) = 1720 \text{ cm}^{-1}$.

NMR(CDCl₃): 1.0, t, 3 H; 4.2, q, 2 H; 6.9—8.5, m, 6 H.

FLEt₂:

UV-Vis(MeOH): $\lambda_{\max} = 455 \text{ nm}$.

IR(KBr): $\nu_{\max}(\text{C}=\text{O}) = 1710 \text{ cm}^{-1}$.

NMR(CDCl₃): 1.0, t, 3 H; 1.5, t, 3 H; 4.0—4.3, m, 4 H; 6.5—8.3, m, 10 H.

(2)电子给体甲氨基吡啶(MAAC)的合成 参考 Albert 和 Ritchie 的方法^[2]从吡啶酮合成 9-氯代吡啶,再用甲胺盐酸盐直接得到甲氨基吡啶.

M. p. = 170—171°C.

NMR(CDCl₃): 3.0, s, 3 H; 5.2, w, 1 H; 6.7—7.8, m, 8 H.

(3)电子受体 4, 4'-双二甲氨基二苯乙二酮(MABL)和 4, 4'-双甲氧基二苯乙二酮(MOBL)的合成 首先从草酸和五氯化磷按文献[3]的方法合成草酰氯,然后再与 2 分子的 N, N'-二甲基苯胺或甲氧基苯,参照 Wanzlick 的方法^[4]用 Freidel-Crafts 反应来合成.

MABL:

M. p. = 200—202°C.

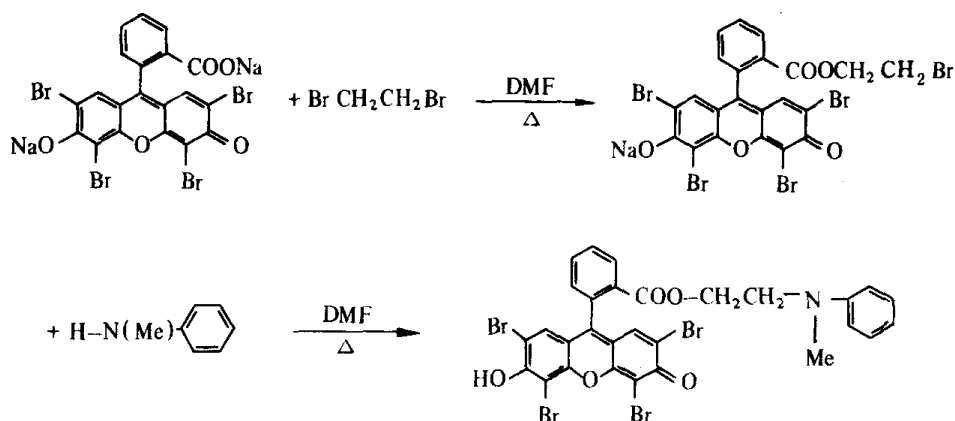
NMR(CDCl₃): 3.0, s, 12 H; 6.4—6.7, d, 4 H; 7.6—7.9, d, 4 H.

MOBL:

M. p. = 130—132°C.

NMR(CDCl₃): 4.0, s, 6 H; 6.6—6.9, d, 4H; 7.5—7.8, d 4H.

(4)二元化合物曙红的甲基苯胺乙基酯(EO-MA)的合成



1) 曙红钠盐的溴乙酯

1 g. (1.44 mmol) 曙红二钠盐 ($MW = 692.1$) 溶于 60 ml DMF, 加入 1 ml (11.6 mmol) 二溴乙烷 ($MW = 187.9$, d. 2.18), 搅拌下在 100°C 加热 24 h, 减压蒸馏除去 DMF, 分别用乙醚和水洗涤沉淀, 干燥得 0.9 g. (1.16 mmol, 83%) 产品 ($MW = 777.0$), 在薄层硅胶板上用乙酸乙酯展开, 只有一个点。

IR (KBr): $\nu_{\max}(\text{C}=\text{O}) = 1720 \text{ cm}^{-1}$.

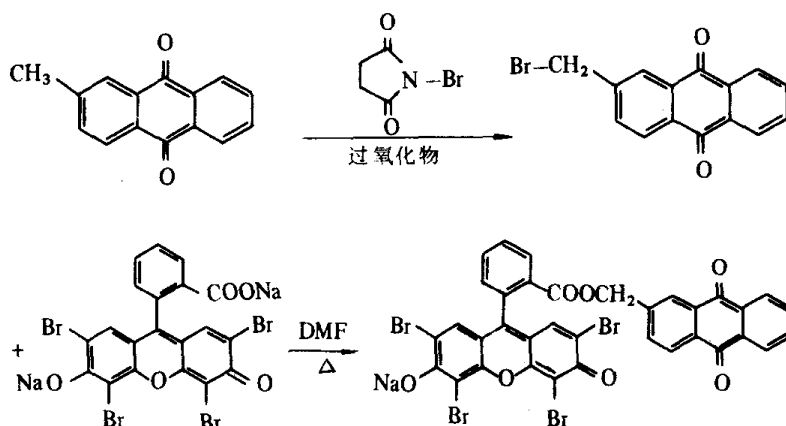
NMR (CDCl_3): 3.6, t, 2 H; 4.2, t, 2 H; 7.0—8.4, m, 6 H.

2) EO-MA

0.56 g. (0.74 mmol) 曙红钠盐的溴乙酯溶于 50 ml DMF, 再加入 0.15 ml (1.39 mmol) N-甲基苯胺 ($MW = 107.2$, d. 0.99), 在 110°C 加热 8 h, 减压下蒸去 DMF, 用乙醚洗涤剩余物, 然后溶于丙酮中, 用 100—200 目的硅胶柱分离, 先用环己烷洗下少量的黄色杂质, 再用乙醚: 丙酮 = 1:1 的混合溶剂洗下红色组分, 最后再用丙酮洗下极少量的紫色物质. 红色组分抽干以后经鉴定为产品 ($MW = 781.3$), 120 mg. (0.15 mmol, 20%).

NMR ($\text{DMSO}-d_6$): 3.3, m, 3 H; 3.5, m, 2 H; 4.2, m, 2 H; 6.5—8.5, m, 11 H.

(5) 曙红的蒽醌甲基酯 (EO-AQ) 的合成



1) 2-溴甲基蒽醌

参照文献 [5] 从 2-甲基蒽合成, 产率 74%.

NMR (CDCl_3): 4.5, s, 2 H; 7.1—8.3, m, 7 H.

2) EO-AQ

3 g. (4.33 mmol) 曙红二钠盐, 溶于 150 ml 干燥的 DMF 中, 再加入 1.3 g. (4.32 mmol) 2-溴甲基蒽醌 (MW = 301.1), 搅拌下于 100°C 加热 24 h, 然后减压蒸去 DMF, 固体用乙醚充分洗涤, 再用水洗去未反应的曙红二钠盐, 用热苯洗去未反应的 2-溴甲基蒽醌, 再用色谱分离. 产物没有固定的熔点, 250°C 时变为粘稠油状物.

IR(KBr): $\nu_{\max}(\text{C}=\text{O}) = 1720 \text{ cm}^{-1}$.

NMR(DMSO- D_6): 5.2, s, 2 H; 6.9—8.5, m, 13 H.

3. 染料的物化性能测试

本文所用的数据除引用文献的以外, 其余的均系自测. 染料溶剂均为 MeOH, 浓度约为 10^{-5} mol/L . 否则的话, 也将另外专门列出.

吸收光谱在日立 340 分光光度计上测定. 核磁共振仪为 Varian EM-360L, 红外光谱仪为 Perkin-Elmer 983. 氧化还原电位用济南无线电四厂的 79-1 型伏安分析仪测定, 用甲醇作溶剂 (浓度约为 10^{-3} mol/L), 以 0.1 mol/L 的氯化锂作支持电解质.

荧光量子产率在 Perkin-Elmer LS-5 发光光谱仪上测定, 用所带的 3600 专用微机进行数据处理. 荧光寿命用 Horiba NAES-1100 型时间分辨荧光光谱仪测定, 数据由微机用最小解卷积积分程序处理.

瞬态吸收光谱用毫微秒级的激光闪光光谱仪测定. 采用美国光谱物理公司的 DCR-2A “30” 型 Nd:YAG 激光器, 激发波长为 532 nm, 激发能量为 35 mJ, 检测光源为日本日进电子工业株式会社的 XF-300 脉冲氙灯, 样品的瞬态吸收光谱经单色仪由美国普林斯顿仪器公司的 IRY-512 型多道分析器接受和累加, 由时间延迟控制器控制所需的时间, 数据由专用的微机进行处理, 直接得到减去样品稳态吸收的差光谱.

4. 荧光猝灭实验及其数据处理

在染料溶液中不加或加入不同浓度的猝灭剂, 测定它们中染料的荧光量子产率和荧光寿命. 如果没有基态络合物形成, 所得数据应符合 Stern-Volmer 关系^{16, 7)}:

$$\Phi_F^0/\Phi_F = 1 + k_q\tau^0 [Q].$$

将 Φ_F^0/Φ_F 对猝灭剂的浓度 $[Q]$ 作图, 其斜率为 $k_q\tau^0$. 测得了不加猝灭剂时的荧光寿命 τ^0 , 即可计算出猝灭速率常数 k_q (单位为 $\text{s}^{-1} \text{ mol/L}^{-1}$).

对于动态猝灭, 则用荧光寿命的变化比值 τ^0/τ 代替 Φ_F^0/Φ_F 来进行计算.

二、结果和讨论

1. 咕吨染料的物理化学特性

这类染料与光致电子转移有关的数据总结于下表.

表 1*

染料	E_S	E_T	E_O	E_R	Φ_F	Φ_{ISC}	τ
荧光素	55.8	44.7	0.91	-1.13	0.92	0.03	4.73
曙红	53.2	44.0	0.80	-1.04	0.48	0.32	2.66
赤鲜红	52.8	44.8	0.79	-1.09	0.11	0.60	0.54
玫瑰红	50.0	41.4	0.88	-0.95	0.09	0.77	0.50

* 表中 E_S ——单重态能, kcal/mol; E_T ——三重态能, kcal/mol; E_O ——氧化电位, V; E_R ——还原电位, V; Φ_F ——荧光量子效率; Φ_{ISC} ——系间穿越量子效率; τ ——荧光寿命, ns.

从表 1 可以看出,这类染料具有中等的氧化能力和还原能力. 即与典型的给体比较,染料可作受体;而与典型的受体搭配,染料又能起给体的作用.

在极性溶剂中,电子转移的自由能变化可用 Rehm-Weller 方程^[7,8]来估算:

$$\Delta G = E_O(D) - E_R(A) - E_E - C.$$

式中 $E_O(D)$ 为给体的氧化电位, $E_R(A)$ 为受体的还原电位, E_E 为激发能, C 为 D^+A^- 离子对的库仑稳定能,在极性溶剂中取 C 为 0.06 eV 或 1.4 kcal/mol^[9]. 以激发曙红($E_s = 55.8$ kcal/mol, 或 2.31 eV; $E_T = 44.0$ kcal/mol, 或 1.91 eV) 为例, 可以进行单重态电子转移的给体的氧化电位的上限是 1.33 V, 受体的还原电位的下限是 -1.57 eV; 而对三重态来说, 这种界限则分别为 0.93 V 和 -1.17 V.

另外还可看出,这类染料的单重态和三重态的量子产率的变化范围也是很宽的. 需要单重态丰富的可选荧光素. 而玫瑰红, 赤鲜红则以三重态为主. 要兼顾单重态和三重态, 可选曙红这样的染料.

吸收光谱的比较研究表明^[10], 这类染料在水和极性溶剂中, 其上的羧基和羟基基本上都是离解的, 即发色体是以双阴离子存在的.

在化学上, 这些染料都有外露的可反应的羧基和羟基, 可以较方便地把给体和受体定向地接到染料上, 形成二元或三元化合物.

2. 分子间的光致电子转移

(1) 染料与电子给体的相互作用 以曙红为例, 以常用的二甲基苯胺(DMAN)为基准, 另选给电子能力更强的甲胺基吡啶(MAAC)和给电子能力较弱的甲基蒽(MEAN), 它们的氧化电位和猝灭曙红荧光的数据如下:

表 2

给 体	MAAC	DMAN	MEAN
$E(V)$	0.40	0.67	0.95
$k_q/10^9 (s^{-1} mol/L^{-1})$	11	7.8	2.7

这些给体的单重态能量都比曙红高得多, 曙红的荧光被猝灭不可能通过能量转移来进行, 只能是由于电子转移的了. 其速率常数都是或接近于扩散控制. 这就说明即使像蒽类这样较弱的电子给体, 也能与咕吨染料之间进行有效的光致电子转移.

(2) 染料与电子受体的相互作用 下表列出了不同受电子能力的受体与曙红间电子转移的计算数据和实验结果:

表 3*

受 体	MABL	MOBL	MEAQ	MV ²⁺
$E_R(V)$	-1.4	-1.2	-0.96	-0.44
$\Delta G (kcal/mol)$	-3.92	-8.35	-14.29	-26.08
$k_{cal}/10^{10} (s^{-1} mol/L^{-1})$	0.88	1.37	1.59	1.72
$k_{exp}/10^{10} (s^{-1} mol/L^{-1})$	1.07	1.30	1.05	8.60

* 表中 MABL —— 对二甲胺基二苯乙二酮, MOBL —— 对二甲氧基二苯乙二酮, MEAQ —— 2-甲基蒽醌, MV²⁺ —— 甲基紫精.

其中 ΔG 和 k_{cal} 是从 Rehm-Weller 方程计算得到的, k_{exp} 是荧光猝灭的实验值.

同样, 这些受体的能量也比染料高得多, 染料能量是不可能传给受体的. 染料的荧光之所以被猝灭, 完全是由于电子转移引起的.

从上表可知, 即使像 MABL 这样的弱电子受体也能与激发态的曙红进行有效的电子转移. 绝大多数的速率常数的实验值都与电子转移的计算值相符, 而且都接近于扩散控制. 这也证实了曙红和受体之间的电子转移过程. 只有 MV^{2+} 例外, 实验值明显地超过了理论值. 从吸收光谱上, 并未观察到与曙红形成基态络合物的迹象, 这一现象可能与 MV^{2+} 和曙红的静电相互作用有关, 因为 MV^{2+} 是带正电荷的, 而曙红在极性溶剂中是带负电荷的.

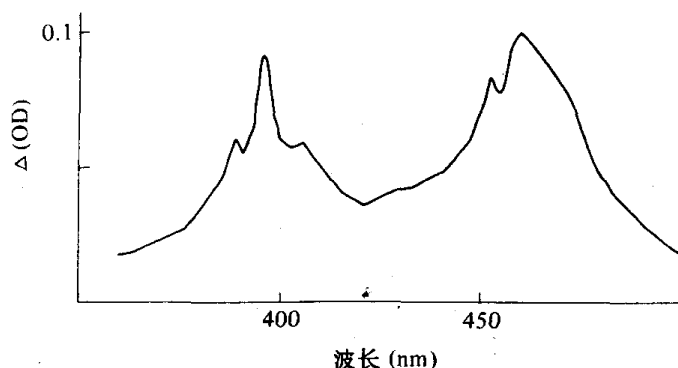
(3) 静电相互作用 前面已经提到, 荧光素在甲醇这样的有机溶剂中是以双阴离子的形式存在的, 如果把其上的一 COOH 乙酯化, 将以单阴离子的形式 (EOEt^-) 存在, 如果再使一 OH 乙酯化, 就只能以中性形式 (EOEt_2) 存在了. 它们与 MV^{2+} 之间的荧光猝灭数据如下:

表 4

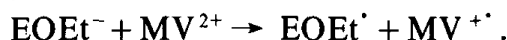
染料给体	$k_s/10^{10} (\text{s}^{-1} \text{mol/L}^{-1})$	$k_D/10^{10} (\text{s}^{-1} \text{mol/L}^{-1})$
FL^{2-}	41.7 (0.99)	
FLEt^-	14.4 (0.99)	4.8 (0.99)
FLEt_2	1.06 (0.98)	0.95 (0.99)

表 4 中 k_s 表示用荧光量子产率计算出来的静态猝灭速率常数, k_D 则为用荧光寿命计算出来的相应的动态数据, 括弧中的数字是相关系数. 由上表可以看出, 猝灭过程显然与电荷的静电相互作用有关. 由于带正电的 MV^{2+} 和带负电的曙红的静电相互作用, 使它们在溶液中接近到这样的一种程度, 虽然不足以形成基态络合物而引起吸收光谱的移动, 但 MV^{2+} 已可有效地猝灭曙红的荧光而不需要两者通过溶液中的扩散所发生的碰撞来进行. 对于中性的 EOEt_2 的荧光, MV^{2+} 猝灭的动态数据与静态的相近, 而且都接近于扩散控制.

(4) 闪光光解研究 为了直接观察这种光致电子转移, 我们应用曙红模型, 选择了最强的电子受体 MV^{2+} , 配制了 MeOH 溶液 ($[\text{EOEt}^-] = 10^{-5} \text{mol/L}$, $[\text{MV}^{2+}] = 3 \times 10^{-3} \text{mol/L}$) 进行闪光光解实验. 在闪光之后 10 ns 内, 并未观察到任何吸收, 但到 20 ns 时, 就观测到了下图的吸收.



其中 $\lambda_{\text{max}} = 395 \text{ nm}$ 是 MV^{+} 的吸收, 而 $\lambda_{\text{max}} = 460 \text{ nm}$ 的吸收则是由于 $\text{EOEt}^\cdot$ 引起的^[7]. 即确实发生了下述的光致电子转移反应:



这是双分子反应. 上面已经述及, 这种光致电子转移可以在 EOEt^- 的单重态进行, 通过碰撞的动态光致电子转移的速率常数是 $4.8 \times 10^{10} \text{ s}^{-1} \text{ mol/L}^{-1}$. 已知 EOEt^- 的单重激发态的寿命是 3.0 ns, 那么单重态的衰退速率常数为 $3.3 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$. 要在单重态寿命内发生有效的光致电子转移, $[\text{MV}^{2+}]$ 应不小于 $6.9 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$. 在上述的实验条件下, 可以认为光致电子转移应当主要来自 EOEt^- 的三重态.

3. 分子内的光致电子转移

分子间的电子转移需要给体和受体的直接接触, 因此总要受到在所用溶剂中的扩散过程的影响. 为了减少这种影响, 直接观察咕吨染料和给体或受体间的分子内光致电子转移情况, 我们选择单重态和三重态居中的曙红染料为基体, 把代表性的给体甲基苯胺和中等能力的受体甲基蒽醌接上去, 合成了二元体系. 激发染料, 它们与给体或受体间的光致电子转移情况可以从与模型化合物(EOEt^-)的比较研究中得到.

(1) 光致电子转移数据的计算 对于模型化合物 EOEt^- :

荧光量子产率: $\Phi_F^0 = 0.32$, 荧光寿命: $\tau^0 = 3.0 \text{ ns}$, 单重态的衰退速率常数:

$$k^0 = 1/\tau^0 = 3.33 \times 10^8 \text{ s}^{-1}.$$

对于二元化合物, 与模型化合物比较, 曙红的荧光量子产率降低了, 荧光寿命也缩短了. 激发的曙红的能量是不可能传递给给体或受体的, 这种荧光的变化只能是由于电子转移的结果. 所以光致电子转移的数据可以这样来计算:

荧光量子产率: Φ_F , 荧光寿命: τ , 单重态的衰退速率常数: $k = 1/\tau$; 单重态的光致电子转移效率: $\Phi_{\text{ET}} = 1 - \Phi_F/\Phi_F^0$, 单重态的光致电子转移速率常数: $k_{\text{ET}} = \Phi_{\text{ET}} \times k$,

其中, 静态电子转移的效率: $\Phi_{\text{ET-S}} = \Phi_{\text{ET}} - \Phi_{\text{ET-D}}$, 静态电子转移的速率常数: $k_{\text{ET-S}} = \Phi_{\text{ET-S}} \times k$; 动态电子转移的效率: $\Phi_{\text{ET-D}} = 1 - \tau/\tau^0$, 动态电子转移的速率常数: $k_{\text{ET-D}} = \Phi_{\text{ET-D}} \times k$ 或 $= k - k^0$.

(2) EO-MA

$$\Phi_F = 0.22.$$

$$\tau = 2.7 \text{ ns}, \text{ 所以 } k = 3.7 \times 10^8 \text{ s}^{-1}.$$

计算得到: $\Phi_{\text{ET}} = 0.31$, $k_{\text{ET}} = 1.15 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$,

其中, $\Phi_{\text{ET-S}} = 0.21$, $k_{\text{ET-S}} = 0.78 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$,

$$\Phi_{\text{ET-D}} = 0.10, k_{\text{ET-D}} = 0.37 \times 10^8 \text{ s}^{-1}.$$

(3) EO-AQ

$$\Phi_F = 0.13.$$

$$\tau = 2.7 \text{ ns}, \text{ 所以 } k = 3.7 \times 10^8 \text{ s}^{-1}.$$

计算得到: $\Phi_{\text{ET}} = 0.59$, $k_{\text{ET}} = 2.18 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$,

其中, $\Phi_{\text{ET-S}} = 0.49$, $k_{\text{ET-S}} = 1.81 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$,

$$\Phi_{\text{ET-D}} = 0.10, k_{\text{ET-D}} = 0.37 \times 10^8 \text{ s}^{-1}.$$

(4) 闪光光解研究 我们在 ns 级的闪光光解装置上, 进行 EO-MA 和 EO-AQ 的各种条件下的闪光光解实验, 均未观察到任何瞬态吸收. 最可能的原因可以归之于光致电子转移产物 ($\text{EO}^{\cdot-} - \text{MA}^{\cdot+}$ 和 $\text{EO}^{\cdot-} - \text{AQ}^{\cdot-}$) 的寿命太短, 或者说逆电子转移的速率太快了. 为了延长电子转移产物的寿命, 需要合成 A-S-D 三元体系^{[11] 1)}, 其中 A 为电子受体, S 为光敏剂, D

1) 沈涛等, 待发表.

为电子给体。

与分子间的反应不同的是, 分子内的光致电子转移是单分子反应: $D-A \rightarrow D^{+\cdot} \cdot A^{-\cdot}$ 。这类反应不需要借助于分子间的扩散接触来进行, 因此与溶液的浓度无关。从上面的荧光数据来看, 这种包含咕吨染料的二元化合物是可以从染料的单重激发态直接有效地进行分子内电子转移的。

从单重态直接开始的电子转移的优点包括: (1) 不需要通过系间穿跃, 量子效率最高可达单位 1。 (2) 单重激发能高于三重激发能。如对曙红来说, 单重激发能比三重态高 11.8 kcal/mol 或 0.4 eV。 (3) 可与单重激发态搭配的给体和受体的范围更广。 (4) 单重激发态的前线轨道上的电子的自旋方向相同, 回到基态的电子需经自旋方向的翻转, 这可以抑制逆电子转移。

本工作受到国家高技术项目 863-715-07-01 的支持, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Acree, S. F. & Slagle, E. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **42**(1920), 131.
- [2] Albert, A. & Ritchie, B., in *Organic Synthesis, Coll.*, Vol. 3, John Wiley & Sons Inc., 1955, 53.
- [3] Shirley, D. A., *Preparation of Organic Intermediates*, John Wiley & Sons Inc., 1951, 242.
- [4] Wanzlick, H. W., in *Organic synthesis, Coll.*, Vol. 5, John Wiley & Sons Inc., 1973, 111.
- [5] Campaigne, E. et al., in *ibid.*, Vol. 33, 96.
- [6] Turro, N. J., *Modern Molecular Photochemistry*, The Benjamin/Cummings Publishing Co., Inc., 1978, 247.
- [7] 沈 涛等, 科学通报, **31**(1986), 16; 1241.
- [8] Rehm, D. & Weller, A., *Ber. Bunsenges, Phys. Chem.*, **73**(1969), 834.
- [9] Faulkner, L. R. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **94**(1972), 691.
- [10] Zhao, Z. G. et al., *Spectrochimica Acta*, **45A**(1989), 1113.
- [11] Moore, T. A. et al., *Nature (London)*, **307**(1984), 630.