

# 夫勒烯二氮杂桥衍生物对吡啶荧光猝灭机制以及它的电化学的研究

胡继伟<sup>1</sup>, 唐光诗<sup>1\*</sup>, 李美仙<sup>2\*</sup>, 孙妮娟<sup>2</sup>

1. 北京化工大学可控化学反应科学与技术基础教育部重点实验室, 北京 100029
2. 北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871

**摘要** 用荧光光谱研究了富勒烯二氮杂桥衍生物(eddy2)对吡啶荧光的猝灭机制, 发现吡啶在 426.27 nm 处有荧光发射峰, 当向吡啶中分别加入 C<sub>60</sub> 和 eddy2 时, 原有的发射峰强度明显减弱, 且向短波长稍有移位, C<sub>60</sub> 和 eddy2 对吡啶荧光有猝灭作用。吡啶-C<sub>60</sub> 和吡啶-eddy2 体系的猝灭过程是分子之间结合形成了复合物引起的静态猝灭。eddy2 对吡啶的离解常数为  $K_D = 2.28 \times 10^{-6} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ , 结合常数  $K_S = 4.39 \times 10^{-5} (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1})$ 。同时研究了 eddy2 的电化学行为, 发现 eddy2 的前 3 个还原峰电位比母体 C<sub>60</sub> 的峰电位正移, 表明 eddy2 的电化学还原比 C<sub>60</sub> 的电化学还原容易, 更容易接收电子。

**关键词** 富勒烯二氮杂桥衍生物; 荧光猝灭; 吡啶; 电化学

**中图分类号:** O657.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2007)05-0999-04

## 引言

荧光通常是发生于具有刚性结构和平面结构的  $\pi$  电子共轭体系的分子中。虽然 C<sub>60</sub> 具有  $\pi$  电子共轭体系, 但它的笼状结构使其荧光效率很低, 室温下很难观察到它的荧光。有文献报道<sup>[1]</sup> 在 5 K 时可以观察到 C<sub>60</sub> 在甲苯中的荧光, 但荧光很微弱。目前关于富勒烯衍生物的研究很少, 大多报道是富勒烯及其衍生物电荷转移配合物的研究<sup>[2-4]</sup>。富勒烯多氮杂衍生物荧光的研究还很少。我们实验室已经合成并表征了取代基连接在富勒烯同一五元环上的富勒烯二氮杂桥衍生物<sup>[5,6]</sup>。C<sub>60</sub> 是一个缺电子体, 它能够广泛地被用作亲电试剂与亲核试剂反应从而生成 C<sub>60</sub> 衍生物。由于母体 C<sub>60</sub> 良好的氧化还原性质, C<sub>60</sub> 衍生物的电化学性质被广泛地报道<sup>[7-9]</sup>。研究发现, 在富勒烯多氮杂桥衍生物中 60 个  $\pi$  电子生色团保持完整, 也就是说衍生化并未打破富勒烯球笼上的球面共轭双键, 富勒烯衍生物仍然保持其独特的电子性能<sup>[10]</sup>, 只是其还原电位相对于 C<sub>60</sub> 呈现或正或负的移动。

本文研究了富勒烯二氮杂桥衍生物与吡啶的相互作用, 探讨了富勒烯二氮杂桥衍生物对吡啶荧光的猝灭机理, 测得了富勒烯二氮杂桥衍生物与吡啶的离解常数和结合常数。本文还利用富勒烯二氮杂桥衍生物的循环伏安(CV)和微分脉冲(DPV)曲线来研究其电化学性质。工作电极为玻碳电极, 溶剂为甲苯和乙腈混合溶剂。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

C<sub>60</sub> 为武汉市武大三维碳簇材料有限公司产品, 纯度 > 99.9%。富勒烯二氮杂桥衍生物由本实验室合成。全部经过 <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, IR, UV-Vis 和 MS 等结构表征。高氯酸四丁基铵(TBAP)购自 Fluka。甲苯和乙腈使用前经过 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 无水处理。吡啶用氧化钙蒸馏除水。乙腈为色谱纯试剂, 所有其他试剂为分析纯。

F-4500 荧光分光光度计(Hitachi 公司)。

CHI660A 电化学分析系统(上海辰华仪器公司)。

富勒烯二氮杂桥衍生物, 标记为 eddy2, 是两种键连异构体的混合物, 比例为 1 : 1, 结构表征见文献<sup>[5,6]</sup>。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 荧光光谱

用吡啶作溶剂, 配制  $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 eddy2 溶液。在 10 mL 比色皿中, 用荧光分光光度计分别测定吡啶溶液和 eddy2 吡啶溶液在室温下的荧光光谱。

#### 1.2.2 电化学测试

整个测试过程采用三电极体系, 工作电极为玻碳电极 ( $\phi = 4 \text{ mm}$ ), 对电极为铂电极, 参比电极为 Ag/AgCl 电极。Fc<sup>+</sup>/Fc 作为内标。用甲苯和乙腈混合溶液(4 : 1  $\varphi$ )作溶剂, 配制  $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 eddy2 溶液, 支持电解质浓度为

收稿日期: 2005-12-01, 修订日期: 2006-02-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(20105001)资助

作者简介: 胡继伟, 女, 1980 年生, 北京化工大学理学院硕士研究生

\* 通讯联系人

e-mail: lmwx@pku.edu.cn

$0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (n\text{-Bu})_4\text{NClO}_4$ 。所有电化学测试之前,溶液均通过高纯氮气除氧,测试在氮气气氛下进行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 富勒烯二氮杂衍生物对吡啶荧光的猝灭机制

图 1 为激发波长为 370 nm 时吡啶的荧光光谱,在 426.27 nm 处有荧光发射峰。实验结果显示吡啶在室温下是发射荧光的物质。图 2 中 *a*, *b* 分别为  $\text{C}_{60}$  和 eddy2 存在时,激发波长为 370 nm 下吡啶的荧光光谱。吡啶原有的发射峰强度明显减弱,且向短波长稍有移位,  $\text{C}_{60}$  和 eddy2 对吡啶荧光有猝灭作用。这与文献[11]报道的由于  $\text{C}_{60}$  和吡啶形成了复合物从而使  $\text{C}_{60}$  在室温下发射荧光,也就是认为吡啶增强了  $\text{C}_{60}$  荧光的论述是完全不同的。因为吡啶本身在室温下有很强的荧光,当加入  $\text{C}_{60}$  后相对荧光强度减小了,所以我们推测是因为形成的复合物不发光,也就是说  $\text{C}_{60}$  猝灭了吡啶的荧光。引起吡啶荧光猝灭的原因可能有静态猝灭或动态猝灭。动态猝灭是一种能量转移或电子转移过程,是激发态荧光分子在其寿命期间由于扩散遭遇而和猝灭剂之间发生碰撞引起的。静态猝灭是荧光分子和猝灭剂之间形成不发荧光的基态配合物的结果。对于静态猝灭通常采用 Lineweaver-

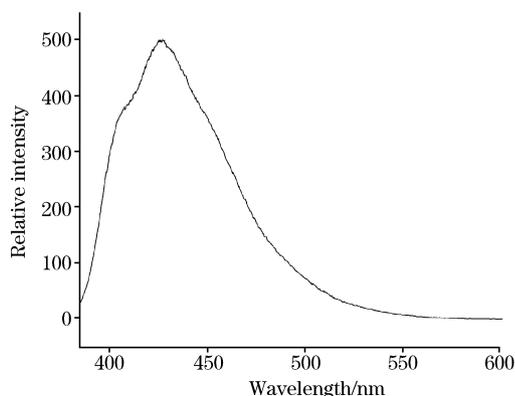


Fig. 1 The fluorescence of pyridine induced by 370 nm light

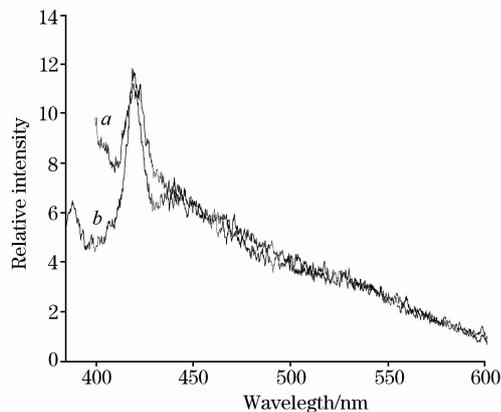


Fig. 2 The fluorescence of pyridine quenched by  $\text{C}_{60}$  (*a*) and eddy2 (*b*) respectively induced by 370 nm light

The concentration of  $\text{C}_{60}$  and eddy2 are  $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  in pyridine

Burk 双倒数关系<sup>[12-14]</sup>描述,即

$$(F_0 - F)^{-1} = F_0^{-1} + K_D \cdot (F_0 \cdot [Q])^{-1} \quad K_D = 1/K_S$$

式中  $K_D$  称为离解常数,  $K_S$  为荧光体与猝灭体之间的结合常数,  $[Q]$  为猝灭剂的浓度。  $F_0$  和  $F$  分别为猝灭剂不存在时及存在时的溶液的荧光强度。

据文献报道<sup>[2-4, 11]</sup>,  $\text{C}_{60}$  可作为电子受体同电子给体发生相互作用,形成电荷转移复合物。富勒烯衍生化形成的 eddy2 由于保持了 60 个  $\pi$  电子,双键没有被打破,它的球笼结构与性质和  $\text{C}_{60}$  非常相似,我们认为 eddy2 与吡啶之间也会形成复合物。在这个电荷转移复合物中吡啶作为给体,  $\text{C}_{60}$  和 eddy2 作为受体接受电荷。  $\text{C}_{60}$  和 eddy2 分别与吡啶形成不发光的复合物表明吡啶荧光的猝灭是静态猝灭引起的。通过利用 Lineweaver-Burk 方程,可求出室温时  $\text{C}_{60}$  和吡啶的离解常数  $K_D = 2.43 \times 10^{-6} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ , 结合常数  $K_S = 4.11 \times 10^{-5} (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1})$ ; eddy2 和吡啶的离解常数为  $K_D = 2.28 \times 10^{-6} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ , 结合常数  $K_S = 4.39 \times 10^{-5} (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1})$ 。 eddy2 和吡啶的结合常数比  $\text{C}_{60}$  和吡啶的结合常数大,说明 eddy2 更容易与吡啶结合形成不发光的复合物, eddy2 对吡啶的猝灭能力就更强一些。

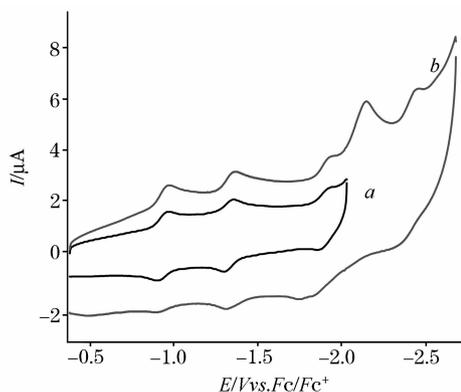


Fig. 3 Cyclic voltammograms of eddy2

The concentration of eddy2 is  $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  in toluene/acetonitrile (4 : 1  $\varphi$ )

Reverse potentials: (*a*): -1.6 V; (*b*): -2.2 V.

Scan rate:  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

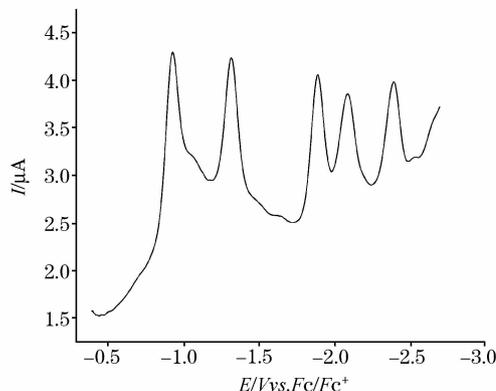


Fig. 4 Differential pulse voltammogram of eddy2

The concentration of eddy2 is  $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  in toluene/acetonitrile (4 : 1  $\varphi$ )

**Table 1 Reduction peak potential values (V vs. Fc/Fc<sup>+</sup>) of C<sub>60</sub> and eddy2 by DPV**

	$E^{0/1-}$	$E^{1-/2-}$	$E^{2-/3-}$
C <sub>60</sub>	-0.96	-1.42	-1.94
eddy2	-0.92	-1.34	-1.90

## 2.2 富勒烯二氮杂桥衍生物的电化学测试结果及讨论

图 3 显示的是 eddy2 在甲苯和乙腈混合溶剂中的循环伏安曲线。在 eddy2 的电位窗口内可以观察到三对氧化还原峰，对应的氧化还原峰的电位差小于 59 mV，说明其氧化还原峰的可逆性非常好。当电位扫描到更负的位置可以看到 5 个还原峰，后两个峰的可逆性很差，这可能是由于 eddy2 还原到高价态时很不稳定。从图 4 可以看出 eddy2 的微分脉冲曲线显示有 5 个还原峰，从 5 个峰的峰面积基本相同，可认为是 5 个单电子的还原过程。表 1 列出了 C<sub>60</sub> 和 eddy2 的还

原电位，对比两者的还原电位可以发现，eddy2 的前 3 个还原峰比母体 C<sub>60</sub> 的正移，显示 eddy2 的电化学还原比 C<sub>60</sub> 的还原容易。

## 3 结 论

通过对本实验室合成的 eddy2 的荧光研究发现，eddy2 与吡啶形成复合物后对吡啶的荧光在一定程度上具有猝灭效应和 eddy2 相似，C<sub>60</sub> 也因为与吡啶形成复合物而猝灭吡啶的荧光，但它的猝灭能力没有 eddy2 的猝灭能力强。不认为吡啶提高了 C<sub>60</sub> 或其衍生物的荧光性能。同时我们研究了 eddy2 的电化学行为，发现 eddy2 的前 3 个还原峰电位比母体 C<sub>60</sub> 的峰电位正移，表明 eddy2 的电化学还原比 C<sub>60</sub> 的还原容易，更容易接收电子。本研究对为合成新的具有特定功能性质的富勒烯衍生物具有参考意义。

## 参 考 文 献

- [1] Rice J H, Aures R, Galaup J P, et al. *Chem. Phys.*, 2001, 263(2-3): 401.
- [2] Coheur P F, Cornil J, dos Santos D A, et al. *J. Chem. Phys.*, 2000, 112(19): 8555.
- [3] Sandanayaka A S D, Sasabe H, Araki Y, et al. *J. Phys. Chem. A*, 2004, 108(24): 5145.
- [4] Sun Y P, Lawson G E, Riggs J E, et al. *J. Phys. Chem. A*, 1998, 102(28): 5520.
- [5] CHEN Xiao-lian, TANG Guang-shi, LI Jiang-bo(陈小莲, 唐光诗, 李江波). *Journal of Beijing University of Chemical Technology(北京化工大学学报)*, 2003, 30(1): 73.
- [6] TANG Guang-shi, CHEN Xiao-lian(唐光诗, 陈小莲). *International Symposium on Advanced Materials and Their Related Science*, Beijing, China. 2003, October 21-24, 169.
- [7] Kordatos K, Ros TD, Prato M, et al. *Carbon*, 2000, 38(11-12): 1557.
- [8] Li M X, Sun B Y, Li N Q, et al. *Electroanalysis*, 2005, 17(2): 178.
- [9] Sun B Y, Li M X, Luo H X, et al. *Electrochimica Acta*, 2002, 47(21): 3545.
- [10] Tang Guang-shi, Chen Xiao-lian, Zhang Sheng-yuan, et al. *Organic Letters*, 2004, 6: 3925.
- [11] Zhao Yan, Fang Yan. *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108(36): 13586.
- [12] YANG Man-man, YANG Pin, et al(杨曼曼, 杨 频, 等). *Chinese Science Bulletin(科学通报)*, 1994, 39(1): 31.
- [13] CHEN Xiao-bo, KANG Dong-guo, LI Song, et al(陈晓波, 康栋国, 李 崧, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2006, 26(4): 674.
- [14] YU Tian-zhi, TAO Zu-yi(俞天智, 陶祖贻). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 1999, 19(3): 453.

## Study on the Mechanism of Fluorescence Quenching of Pyridine by Bisazafulleroid[60] Derivative and Its Electrochemical Property

HU Ji-wei<sup>1</sup>, TANG Guang-shi<sup>1\*</sup>, LI Mei-xian<sup>2\*</sup>, SUN Ni-juan<sup>2</sup>

1. The Key Laboratory of Science and Technology of Controllable Chemical Reactions, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China
2. College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

**Abstract** The mechanism of the fluorescence quenching of pyridine by bisazafulleroid[60] derivative (eddy2) was discussed. When the C<sub>60</sub> and eddy2 were added into pyridine respectively, the intensity of 426.27 nm emission peak of pyridine decreased obviously and shifted towards shorter wavelength, a typical quenching phenomenon. The fluorescence quenching of eddy2-pyridine is caused by the static quenching process resulting from the formation of charge-translated complex between molecules. The dissociation constant of eddy2 from pyridine is  $K_D = 2.28 \times 10^{-6} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ . The combination constant of eddy2 is  $K_S = 4.39 \times 10^{-5} (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1})$ . The electrochemical properties of eddy2 were investigated by cyclic voltammetry (CV) and differential pulse voltammetry (DPV) on a glassy carbon electrode in a mixed solvent of toluene and acetonitrile. The first three reduction waves for eddy2 shift to more positive than that for C<sub>60</sub>, indicating the electroreduction of eddy2 is easier than that of C<sub>60</sub>.

**Keywords** Bisazafulleroid[60] derivative; Fluorescence quenching; Pyridine; Electrochemical Properties

(Received Dec. 1, 2005; accepted Feb. 12, 2006)

\* Corresponding author