

7-羟基喹啉在二甲基亚砷中的荧光光谱

郭阳雪¹, 李向平¹, 刘桂琴², 郑加金¹, 刘靖疆³,
张桂兰^{1*}, 汤国庆¹, 陈文驹¹

1. 南开大学现代光学研究所, 教育部光电信息技术科学重点实验室, 天津 300071
2. 南开大学生命科学院, 天津 300071
3. 南开大学化学学院, 天津 300071

摘要 7-羟基喹啉(7-HQ)是一种具有激发态质子转移(ESPT)效应的有机分子。它溶于乙醇溶剂中, 在紫外光的激励下, 将发生 ESPT 反应, 荧光光谱出现 2 个荧光带。7-HQ 溶于二甲基亚砷(DMS)溶剂中, 则不能发生 ESPT 反应, 其荧光光谱只出现单一荧光带。但样品被强紫外光照射后, 其荧光光谱也出现 2 个荧光带。文章首次报道了这一现象, 并通过对 7-HQ 的乙醇、二甲基亚砷和二甲基甲酰胺溶液的吸收光谱和荧光光谱的研究, 探讨产生这一现象的机理。认为 7-HQ 溶于 DMS 中被强紫外光照射后荧光光谱的变化是由于 DMS 被光解并生成水而使 7-HQ 发生 ESPT 反应的结果。

关键词 7-羟基喹啉; 激发态质子转移; 吸收光谱; 荧光光谱

中图分类号: O434.1 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-0593(2005)12-2016-04

引言

7-羟基喹啉(7-HQ)是具有激发态质子转移(ESPT)效应的有机分子。当 7-HQ 处于可以使其—OH 基与喹啉环的 N 原子之间形成分子间氢键的介质(例如乙醇溶剂)中, 在紫外光的激励下, 7-HQ 将发生激发态质子转移, 由烯醇式构型转变为酮式构型(见图 1)。由于这种反应经历了分子构型的变化和若干电子态的变化, 分子的荧光光谱呈现 2 个荧光带, 其折射率发生很大的变化, 是一种性能优良的有机非线性光学材料, 在光电子器件中可有广泛的应用, 近年来引起人们很大的关注^[1-3]。我们曾报道了 7-HQ 在不同介质中的质子转移效应^[4-6]、非线性光学特性^[7]及其光开关效应^[8]和光限幅效应^[9]等。7-HQ 在二甲基亚砷(DMS)溶剂中不能形成分子间氢键, 因此不能发生 ESPT 反应。但我们在实验中发现 7-HQ 的 DMS 溶液经紫外光照射后, 样品的荧光光谱也呈现 2 个荧光带, 折射率也发生变化, 这一现象至今尚未见报道。本文将通过对 7-HQ 在乙醇、二甲基亚砷、二甲基甲酰胺等不同溶剂中的吸收光谱和荧光光谱的研究, 以探讨产生这一现象的光反应机理。

1 实验

7-HQ 为美国 Eastman Kodak 公司的产品, 用乙醇重结

晶后使用。实验所用的乙醇、二甲基亚砷、二甲基甲酰胺等溶剂都是市售分析醇, 配制 7-HQ 溶液的浓度均为 5×10^{-4} mol · L⁻¹。样品的吸收光谱是在 Beckman DU-7 上测得, 荧光光谱是在 Shimadzu RF-540 上测得。

2 结果与讨论

2.1 7-HQ 在乙醇溶剂中的吸收光谱和荧光光谱

实验测得 7-HQ 乙醇溶液的紫外吸收光谱及荧光光谱如图 2 所示。其吸收光谱在 300~360 nm 之间有一个吸收带, 峰波长在 330 nm。其荧光光谱出现 2 个荧光带, 一个峰波长在 382 nm, 另一个峰波长在 515 nm。在正常情况下, 7-HQ 主要以烯醇式(Enol)构型存在, 故该吸收带应是烯醇式构型的吸收。当分子被紫外光激发时, 烯醇式分子被激励到激发态, 部分分子通过发射荧光而返回基态, 部分分子转变为酮式(Keto)构型的激发态, 然后通过辐射或无辐射弛豫至酮式基态, 酮式构型的基态是不稳定的, 将通过热弛豫返回到烯醇式的基态, 完成一个 ESPT 循环过程^[10]。荧光光谱中的 382 nm 荧光带是烯醇式构型分子发射的荧光, 称为正常荧光。515 nm 荧光带是酮式构型分子发射的荧光, 称为 ESPT 荧光^[11]。由于 7-HQ 中的—OH 基与 N 原子相距过远, 两者之间不能直接形成分子内氢键, 必须借助于乙醇的—OH 以构成分子间氢键(如图 1 所示), 7-HQ 分子通过氢键的通道

收稿日期: 2004-12-18, 修订日期: 2005-05-26

基金项目: 教育部光电信息技术科学重点实验室基金资助项目

作者简介: 郭阳雪, 女, 1977 年生, 南开大学现代光学研究所博士研究生 * 通讯联系人

才能发生 ESPT 反应, 从而引起样品折射率的变化。

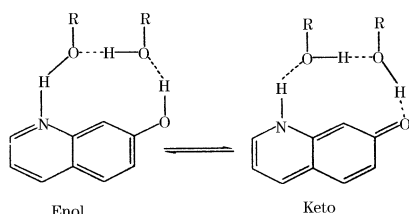


Fig. 1 ESPT effect of 7-HQ in ethanol

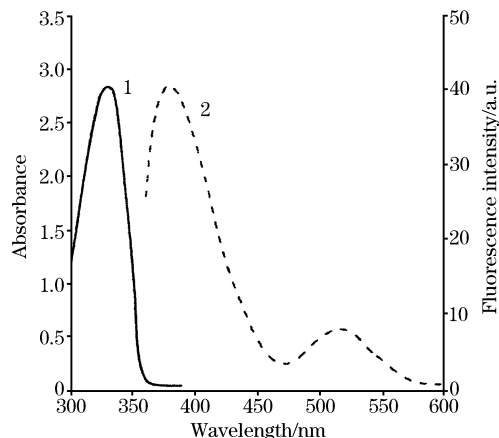


Fig. 2 Absorption and fluorescence spectra of 7-HQ ($5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) in ethanol

1, Absorption spectrum; 2, Fluorescence spectrum, $\lambda_{\text{ex}}=355 \text{ nm}$

2.2 7-HQ 在二甲基亚砜溶剂中的吸收光谱和荧光光谱

7-HQ 的二甲基亚砜(DMS)溶液未经受紫外光照射之前, 检测其吸收光谱和荧光光谱如图 3 所示。7-HQ 的 DMS 溶液的吸收光谱与在乙醇溶剂中的吸收光谱相似, 在 300~360 nm 有一吸收带, 峰波长在 330 nm。但其荧光光谱则不同, 只出现峰波长在 382 nm 的一个荧光带。这是因为 DMS 分子不能与 7-HQ 的 -OH 和 N 原子之间构成分子间氢键, 7-HQ 分子不能发生 ESPT 反应, 因此其荧光光谱只出现正常荧光带, 不出现 ESPT 荧光带。

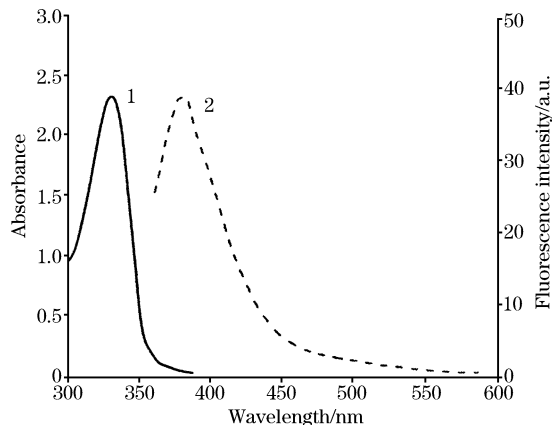


Fig. 3 Absorption and fluorescence spectra of 7-HQ ($5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) in DMS

1, Absorption spectrum; 2, Fluorescence spectrum, $\lambda_{\text{ex}}=355 \text{ nm}$

7-HQ 的 DMS 溶液经受紫外激光(光源为 Quantel 901C-10 Nd:YAG 激光器, 波长 355 nm, 脉宽 35 ps, 重复频率 10 Hz, 单脉冲能量 6 mJ)照射约 3 min 后, 检测其吸收光谱和荧光光谱如图 4 所示。其吸收光谱无明显变化, 但荧光光谱除有峰波长为 382 nm 的荧光带外, 还出现峰波长在 485 nm 的新荧光带。为何 7-HQ 的 DMS 溶液, 经强紫外光照射之后, 样品会发生变化, 出现新的荧光带。为了探讨该荧光带产生的机理, 我们进行了如下的实验。

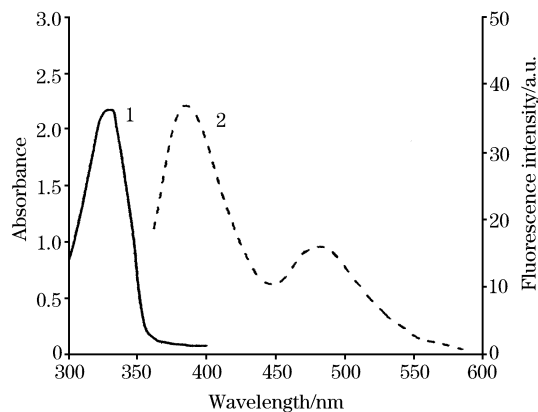


Fig. 4 Absorption and fluorescence spectra of 7-HQ ($5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) in DMS after irradiation with strong ultra-violet light

1, Absorption spectrum; 2, Fluorescence spectrum, $\lambda_{\text{ex}}=355 \text{ nm}$

将 7-HQ 溶于二甲基亚砜(DMF)中, 检测其未经受紫外光照射和经过强紫外光照射 5 min 后的吸收光谱和荧光光谱, 结果表明, 两种样品的光谱完全相同, 如图 5 所示, 与图 3 很相似。说明 DMF 经强紫外激光照射并不发生变化, 7-HQ 的 DMF 溶液, 不论是未经受或经受强紫外光照射, DMF 分子与 7-HQ 分子之间都不能形成分子间氢键, 7-HQ 不能发生 ESPT 反应, 故两种样品的荧光光谱相同, 只出现一个正常荧光带。但在 4 mL 7-HQ 的 DMF 溶液中加入 200 μL 纯净水, 不经紫外光照射, 检测其吸收光谱和荧光光谱如图 6

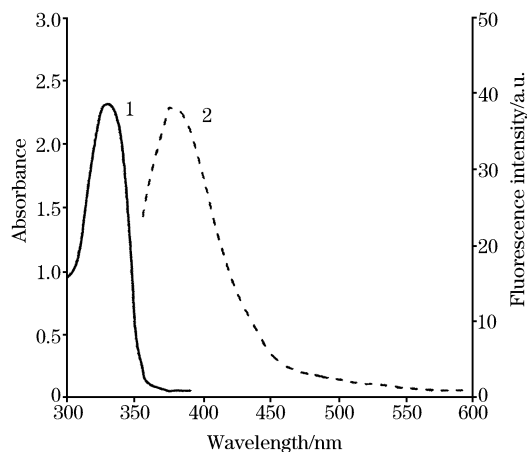


Fig. 5 Absorption and fluorescence spectra of 7-HQ ($5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) in DMF

1, Absorption spectrum; 2, Fluorescence spectrum, $\lambda_{\text{ex}}=355 \text{ nm}$

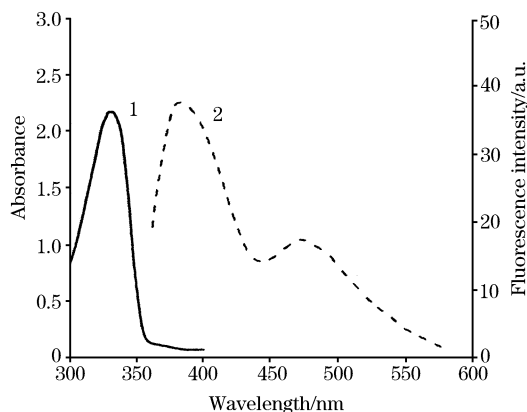


Fig. 6 Absorption and fluorescence spectra of 7-HQ (5×10^{-4} mol \cdot L $^{-1}$) in DMF containing a small amount of H₂O

1, Absorption spectrum; 2, Fluorescence spectrum; $\lambda_{\text{ex}} = 355$ nm

所示。吸收光谱无明显变化, 而荧光光谱除有峰波长为 382 nm 的强荧光带外, 出现一较弱的峰波长为 476 nm 的新荧光带。因水分子可以与 7-HQ 形成分子间氢键而使 7-HQ 分子发生 ESPT 反应, 而且其 ESPT 反应效率很高^[4], 因此, 峰波长为 476 nm 的新荧光即是 7-HQ 的 ESPT 荧光带, 其峰波长有所移动是 7-HQ 在不同溶剂环境中的影响所致。

同样, 我们在 4 mL 7-HQ 的 DMS 溶液不经紫外光照射而加入 200 μ L 的纯净水, 检测其吸收光谱和荧光光谱, 如图 7 所示。其结果与 7-HQ 的 DMF 溶液的情况相似, 也出现一新的荧光带, 峰波长在 485 nm, 与图 4 相同。以上实验结果表明, DMF 是光性能稳定的溶剂, 7-HQ 溶于 DMF 溶剂中, 即使受强紫外激光照射, 样品并不发生变化。只有在 H₂O 分子的参与下, 7-HQ 才发生 ESPT 反应。DMS 是光性能不稳定的溶剂, 被强紫外光照射时, 少量 DMS 会被光解

并生成水, H₂O 可以与 7-HQ 形成分子间氢键, 使 7-HQ 发生 ESPT 反应, 于是其荧光光谱出现 2 个荧光带, 并且其折射率也发生变化。

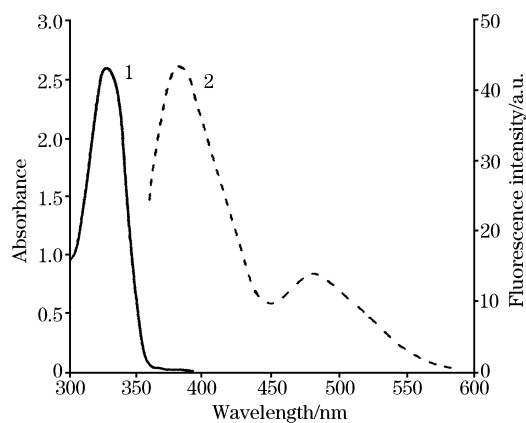


Fig. 7 Absorption and fluorescence spectra of 7-HQ (5×10^{-4} mol \cdot L $^{-1}$) in DMS containing a small amount of H₂O

1, Absorption spectrum; 2, Fluorescence spectrum;

$\lambda_{\text{ex}} = 355$ nm

3 结 论

7-HQ 的乙醇溶液受到紫外光照射时, 由于部分 7-HQ 分子发生 ESPT 反应的结果, 使其荧光光谱出现 2 个荧光带, 并且折射率发生变化, 是一种有机非线性光学材料。7-HQ 的二甲基亚砜溶液受到强紫外光照射后, 由于二甲基亚砜发生光分解生成水, 在水分子的参与下, 7-HQ 发生 ESPT 反应, 其荧光光谱也出现 2 个荧光带且折射率也发生变化, 也可作为一种有机非线性光学材料。

参 考 文 献

- [1] Mehata M S, Joshi H C, Tripathi H B. *Spectrochimica Acta Part A*, 2002, 58: 1589.
- [2] Tanner C, Mance C, Leutwyler S. *Science*, 2003, 302: 1736.
- [3] Ogawa K, Miura M, Nakayama T, et al. *Chemistry Letters*, 2003, 32(9): 840.
- [4] ZHANG Gui-lan, XIAO Dong, et al(张桂兰, 肖 东, 等). *Acta Scientiarum Naturalium(Universitatis Nankaiensis)* (南开大学学报·自然科学版), 2000, 33(1): 114.
- [5] ZHANG Gui-lan, ZHAO Chun-liu, XIAO Dong, WANG Hai-yan, TANG Guo-qing, CHEN Wen-ju(张桂兰, 赵春柳, 肖 东, 王海燕, 汤国庆, 陈文驹). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2000, 20(5): 652.
- [6] ZHANG Gui-lan, ZHAO Chun-liu, LIU Gui-qin, TANG Guo-qing, CHEN Wen-ju(张桂兰, 赵春柳, 刘桂琴, 汤国庆, 陈文驹). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2002, 22(2): 177.
- [7] XIAO Dong, ZHANG Gui-lan, et al(肖 东, 张桂兰, 等). *Chem. Phys. Lett.*, 2000, 318: 433.
- [8] XIAO Dong, ZHANG Gui-lan, et al(肖 东, 张桂兰, 等). *Journal of Optoelectronics Laser(光电子·激光)*, 2000, 11(5): 540.
- [9] XIAO Dong, ZHANG Gui-lan, et al(肖 东, 张桂兰, 等). *Chinese Physics Letters(中国物理快报)*, 2000, 17(11): 809.
- [10] Chou Pi-Ti, Martinez Shannon Studer. *Chemical Physics Letters*, 1995, 235: 463.
- [11] Kohtani Shigeru, Tagami Akira, Nakagaki Ryoichi. *Chemical Physics Letters*, 2000, 316: 88.

Study on the Fluorescence Spectra of 7-Hydroxyquinoline in Dimethyl Sulfoxide Solution

GUO Yang-xue¹, LI Xiang-ping¹, LIU Gui-qin², ZHENG Jia-jin¹, LIU Jing-jiang³, ZHANG Gui-lan^{1*}, TANG Guo-qing¹, CHEN Wen-ju¹

1. Institute of Modern Optics, Nankai University, Key Laboratory of Opto-Electronics Information Technical Science, EMC, Tianjin 300071, China

2. College of Life Science, Nankai University, Tianjin 300071, China

3. College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China

Abstract 7-hydroxyquinoline (7-HQ) is a kind of organic molecule with excited-state proton transfer (ESPT) effect. 7-HQ in ethanol solution causes ESPT reaction under the excitation of ultraviolet light. The fluorescence spectrum of the sample exhibits two bands. In contrast, 7-HQ in dimethyl sulfoxide (DMS) solution does not cause ESPT reaction. The fluorescence spectrum of the sample exhibits a single band. But after the sample was irradiated with a strong UV light, its fluorescence spectrum also exhibits two bands. This phenomenon is reported for the first time in the present paper, and its cause is investigated through the study on the absorption spectra and fluorescence spectra of 7-HQ in ethanol, dimethyl sulfoxide and N,N-dimethyl formamide solution. The conclusion is that the change in the fluorescence spectrum of 7-HQ in DMS solution is due to the fact that 7-HQ causes ESPT reaction which results from the photodecomposition of DMS and the product of water after the solution was irradiated with strong UV light.

Keywords 7-hydroxyquinoline (7-HQ); Excited-state proton transfer (ESPT); Absorption spectra; Fluorescence spectra

(Received Dec. 18, 2004; accepted May 16, 2005)

* Corresponding author