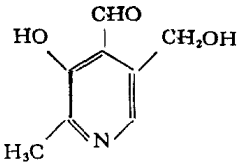
水与吡哆醛的荧光反应机理的研究

慈云祥　贾　欣　智　林
（北京大学化学系）

在我们研究化合物吡哆醛（分子结构式为  ）的荧光性能时发现，在有机溶剂四氢呋喃中存在的微量水能够与吡哆醛分子产生某种特殊的相互作用．从荧光光谱上看，随着四氢呋喃溶剂中含水量的增加，吡哆醛的荧光光谱上逐渐隆起一个新的荧光峰．另外我们还注意到，少量的甲醇与吡哆醛也存在类似的相互作用，在荧光光谱上有其相应的峰．不过水与吡哆醛的作用比起甲醇与吡哆醛的作用要大得多．

目前，越来越多的人认为，多数有机分子之间可以存在着一种称为电荷转移的相互作用[1]．这种相互作用的力既不是范德华力，也非键合力，而是介乎其间，因而是广泛存在的．但是我们发现水能够与一个有机分子发生类似的相互作用，这是以往人们未曾报道过的．利用这一原理，我们已经拟定了一种测量有机溶剂中微量水的新方法[2]．本文讨论了这种相互作用的机理，得到了较为满意的结果．

实　验　部　分

试剂　吡哆醛盐酸盐（简写 PL），E. Merck 产品，分析纯．有机溶剂四氢呋喃和甲醇为北京化工厂产品，分析纯，经干燥处理后使用．

有机溶剂的脱水干燥处理：四氢呋喃采用精馏后加入金属纳丝的办法，甲醇采用分子筛脱水的办法．

仪器　日立 MPF-4 型荧光分光光度计，岛津 UV-300 型紫外可见分光光度计．

实验方法　在 10 ml 干燥的比色管中加入一定量吡哆醛的甲醇溶液、水和溶剂，摇匀，于室温下放置 10 分钟以后，用 1 cm 石英液槽进行光谱测定．

结　果　及　讨　论

吡哆醛在四氢呋喃中几乎不能溶解，故荧光无法测定．若将吡哆醛配成较浓的甲醇溶液，加少量到四氢呋喃中去时，荧光光谱上 330 nm 处出现一个荧光峰，该峰的强度随着溶剂中甲醇含量的增加而加强（如图 1）．从图中甲醇浓度和荧光强度的关系可以看出，当甲醇浓度趋于零时，荧光强度也趋于零．这表明发射的荧光是少量甲醇与吡哆醛在一定介质中发生相互作用而产生的．

本文 1985 年 3 月15日收到．1985 年 7 月 10 日收到修改稿．

将甲醇的量固定，向体系中加入不同量的水，一个新的情况出现了，即随着微量水的加入，330 nm 荧光峰有所降低，而在 385 nm 处产生一个新的荧光峰，它随着含水量的增加而显著增高（如图 2）. 这表明水与吡哆醛分子之间发生了更强的相互作用. 加入水使体系荧光产生的变化与电荷转移荧光猝灭产生激基复合物（exciplex）的过程极其相似[3]. 因为水的吸收小于 200 nm，所以我们推测水对 330 nm 的荧光猝灭[4]可能是发生了电子转移并形成了一种新的激态络合物.

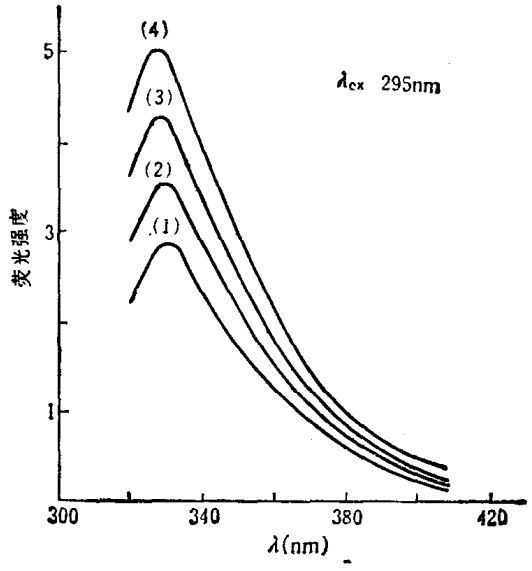


图 1 CH_3OH-PL-THF 体系的荧光光谱
C_{PL}: 2.5×10^{-5}mol/L，C 甲醇 (%,V/V): (1)—5.0; (2)—6.0; (3)—7.0; (4)—8.0

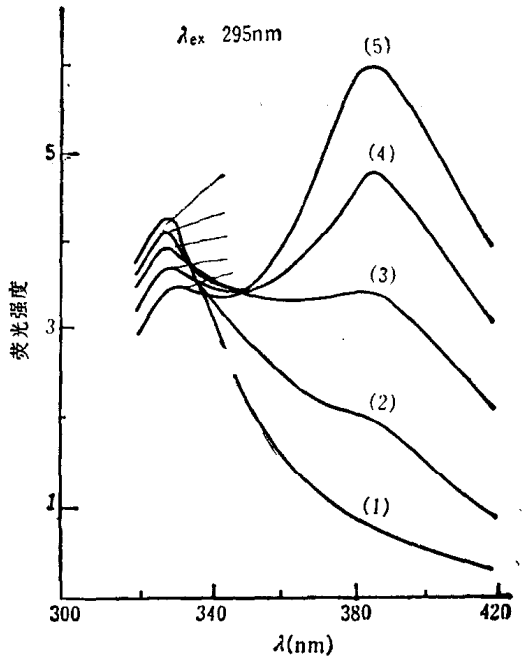


图 2 H_2O-CH_3OH-PL-THF 体系的荧光光谱
C_{PL}: 2.5×10^{-5}mol/L，C 甲醇: 5.0% (V/V)，C_{H_2O} (%,V/V): (1)0; (2) 0.3; (3) 0.6; (4) 0.8; (5) 1.0

图 2 还显示了这样一种竞争过程：少量甲醇和水竞争与吡哆醛发生作用. 结果水-吡哆醛比甲醇-吡哆醛在激发态的相互作用要大.

为了解体系的基态性质，我们对其紫外吸收光谱进行了研究. 图 3 和图 4 分别为水体系（H_2O-PL-THF）和甲醇体系（CH_3OH-PL-THF）的紫外光谱. 水的加入使吡哆醛的吸收峰稍有红移，同时在 350 nm 左右产生了一个小的吸收峰. 而甲醇除了也使吡哆醛的吸收峰稍有红移外，在 315 nm 左右有拖尾. 这种吸收既不是吡哆醛，也不可能是水或甲醇，只能归结为二者发生相互作用的结果，且水的作用比甲醇的作用产生的吸收在波长更长的区域，说明前者比后者在基态的相互作用要大. 这一点与激发态的情况一样.

水体系在 350 nm 左右的吸收和甲醇体系在 315 nm 一带的拖尾以及在荧光光谱上 385nm 和 330nm 的荧光，显然是水与吡哆醛和甲醇与吡哆醛相互作用的结果. 但考察吡哆醛在四氢呋喃溶剂中未加水和加水的富里叶变换红外光谱，后者与水峰对减之后的图谱与前者几乎毫无差别. 说明从红外光谱上是看不到这种相互作用的. 由此可见相互作用的双方结合在一起的力量较为松驰的.

根据上述实验的分析推论：水与吡哆醛分子之间可能形成了一种分子络合物，即电荷转

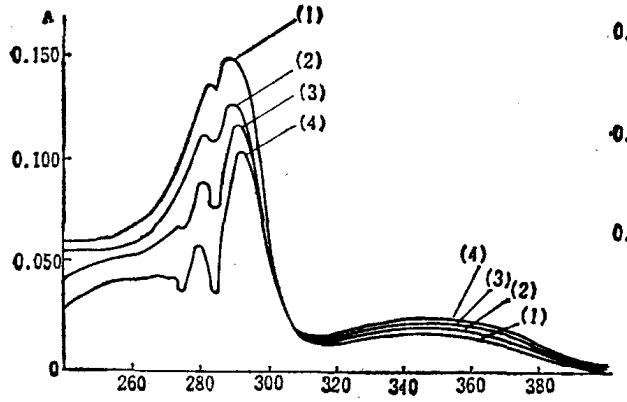


图 3 H_2O-PL-THF 体系的紫外光谱

C_{PL}:2.5 × 10^{-5}mol/L, C $_{H_2O}$(%,V/V): (1)0.1; (2)0.4; (3)0.7; (4)1.0

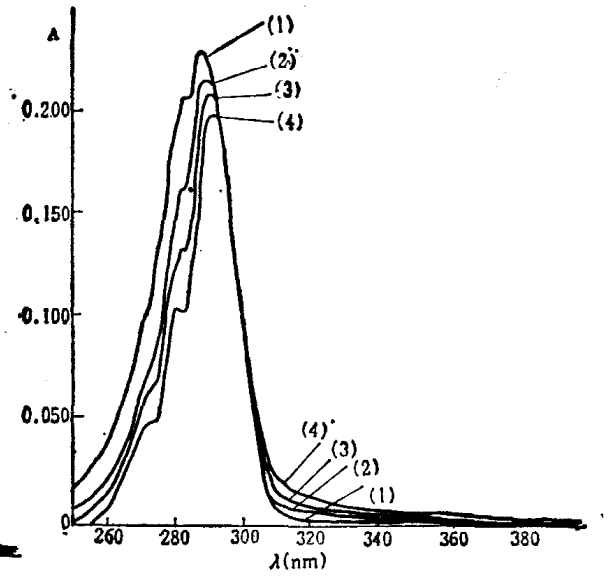
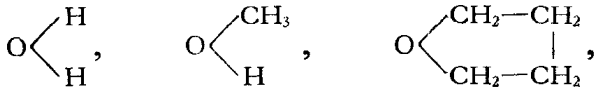


图 4 CH_3OH-PL-THF 体系的紫外光谱

C_{PL}:2.5 × 10^{-5}mol/L,C 甲醇 (%,V/V): (1)0.1; (2) 0.4; (3) 0.7; (4) 1.0

移络合物(简称为 CTC). 甲醇与吡哆醛也可能形成了结合力更弱的 CTC.

研究分子的给受电子能力可知,吡哆醛是作为较强的电子给体的,而水和甲醇相对来说可作为电子受体. 我们把水、甲醇、四氢呋喃作为一个序列考察, 其结构规律在于氧原子上带有的取代基数目的连续变化,即:



其电离势由大到小顺序为

水＞甲醇＞四氢呋喃,

电子亲和势的顺序则相反. 由此可见,在这个序列中水是最易于接受电子的, 甲醇次之,四氢呋喃受电子能力最小. 这与前面的实验结果相一致. 水与吡哆醛作用产生的光谱上的新峰,其波长和强度都要大于甲醇与吡哆醛作用产生的峰; 微量水的加入可以猝灭 CH_3OH-PL 的荧光,且符合 Stern-Volmer 公式,即:

$$I_0/I = 1 + K_q \cdot \tau \cdot [Q]$$

其中 I_0 和 I 分别表示没加猝灭剂和加了猝灭剂的荧光强度(本实验猝灭剂Q为 H_2O); K_q 为猝灭常数; τ 为荧光寿命. 如图 5.

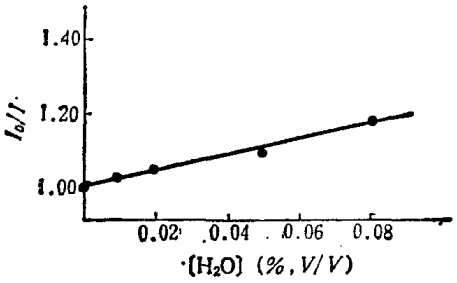
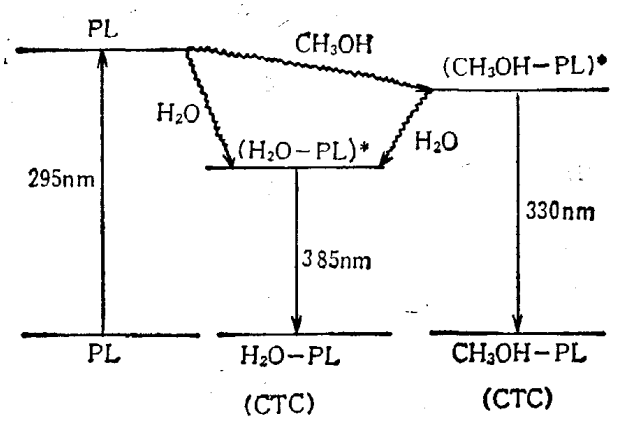


图 5 H_2O-CH_3OH-PL-THF 体系

C_{PL}:2.5 × 10^{-5}mol/L, C甲醇: 5.0%(V/V)

以上分析进一步说明 CTC 的形成, 且 $CTC_{H_2O_PL}$ 比 $CTC_{CH_3OH_PL}$ 在结构上更为稳定.

综上所述,我们认为水、甲醇与吡哆醛发生相互作用可能经历了如下有关过程:



以上实验是基于少量水或甲醇得到的结果．我们还发现，当吡哆醛存在于大量水或甲醇中时，作用的结果完全是另一个样子．可见它们之间相互作用的形式是相当复杂而有趣的．对此我们还需做进一步的工作．但最使我们关注的是微量水的作用．我们现已将其推广到其他一些有机溶剂中去，拟定了在那些有机溶剂中精确测量微量水的一种新方法，结果是令人满意的．

参　考　文　献

[1] Forster, R., *Molecular Association*, Academic Press, London, 1979.
[2] Ci Yunxiang and Jia Xin, *Talanta*, **31** (1984), 7: 556.
[3] Weller, A., *Pure Appl. Chem.*, **16** (1968), 115.
[4] Eriksen, J. and Foote, C. S., *J. Phys. Chem.*, **82**(1978), 2659.