中国科学 (B 辑)
第 27 卷 第 3 期 SCIENCE IN CHINA (Series B) 1997 年 6 月

荧光素卟啉分子间分子内能量及电子转移反应*

阎晓斌 翁 敏 张曼华** 沈 涛
(中国科学院感光化学研究所,北京 100101)

摘要 合成了以共价键相连的荧光素-卟啉二元分子. 研究了荧光素酯与卟啉分子间和分子内的能量及电子转移过程. 分子间的荧光猝灭实验表明,当激发荧光素时,荧光素的单重态能量有效地传给卟啉,动态荧光猝灭速度常数(k_d)为 1.3×10^{12} $s^{-1}\cdot mol^{-1}L$. 吸收光谱和 NMR 谱结果表明荧光素与卟啉间有基态相互作用,其静态荧光猝灭速度常数(k_s)为 $3.6\times10^{12}s^{-1}\cdot mol^{-1}\cdot L$. 在二元分子中,当激发荧光素时,从荧光素到卟啉的单重态能量传递效率在 0.90 以上,速度常数为 $1.2\times10^{10}s^{-1}\cdot mol^{-1}\cdot L$,溶剂极性对其影响不大. 当激发卟啉时,在极性溶剂中发生了电子转移,其转移效率为 0.51,速度常数为 $2.3\times10^{8}s^{-1}\cdot mol^{-1}\cdot L$.

关键词 卟啉 荧光素 能量传递 电子转移

在光合作用的反应中心的最初电子给体是一对叶绿素分子形成的二聚体,被称为"特殊对". 为了研究"特殊对"的作用,分子之间的光物理过程,提高对太阳能的利用,人们合成了许多以共价键相连的结构类似叶绿素分子的敏化剂-天线二元分子,研究其光致的分子内电子转移及能量传递过程. 这种二元分子中天线分子强烈的吸收入射光,并高效的把能量传递给敏化剂,然后发生电子转移过程生成电荷分离态,通过这样的方法敏化剂直接吸收的光和天线分子吸收的光都是有效的,并促使电荷分离,与单分子敏化剂相比这种敏化剂天线分子能提高对光能的吸收和电荷分离,从而实观对太阳能的充分利用[1]. 卟啉和荧光素都是能强烈吸收可见光的优良敏化剂[2,3],卟啉的最大吸收在 418 nm,在 515,551,592,646 nm 有 4 个吸收峰,而荧光素的最大吸收在 456 和 478 nm,本文设计合成了荧光素与卟啉通过-$(CH_2)_4$-相连接的二元分子,结构如图 1 所示,通过吸收光谱,核磁共振谱,荧光猝灭等方法研究了荧光素和卟啉分子间及分子内光致相互作用. 结果表明荧光素作为天线分子吸收能量,并把单重激发能有效传递给卟啉,激发单重态卟啉又能与基态荧光素发生分子内的电子转移过程,生成电荷分离态. 并研究了二元分子的吸收光谱和荧光光谱性质,分子内能量传递和电子转移过程以及溶剂极性对上述两过程的影响.

1996-06-24 收稿,1996-11-12 收修改稿
* 国家自然科学基金资助项目
** 联系人

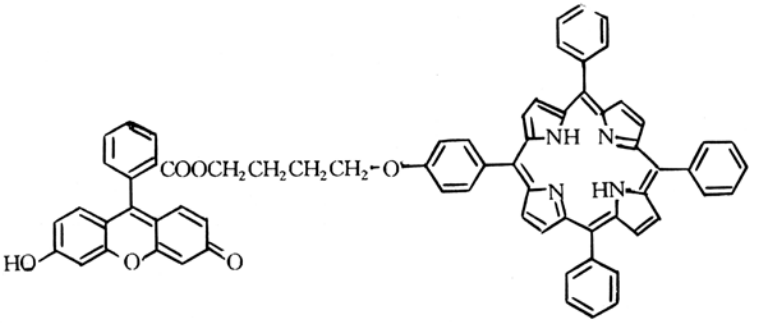


图 1　二元分子(FL-TPP)结构示意图

1　实验部分

1.1　测试仪器

红外光谱用 Perkin-Elmer 983 型红外光谱仪测定，固体样品用溴化钾压片．紫外-可见光谱用 Hitachi 557 测定．荧光光谱用 Hitachi MPF-4 型和 Perkin Elmer Ls-5 型荧光光谱仪测定，用所带的 3600 专用微机进行数据处理．荧光寿命用 HORIBA MAES-1100 型时间分辨荧光光谱仪测定，数据处理经微机用最小解卷积程序处理．质谱用 Hitachi 场解析质谱测定．核磁共振光谱用 Varian XL-400 型测定．

1.2　试剂

吡咯(C.P.)为 FLUKA 产品，CH_3CN(光谱纯)为中国科学院上海脑研究所产品，其他试剂及所用溶剂均为北京化工厂产品(分析纯)，溶剂在使用前均按文献方法进行处理，硅胶 GF254(青岛海洋化工厂)，薄层层析预制板(硅胶 GF254)为中国科学院上海药物研究所监制，江苏福山生长试剂厂生产，中性氧化铝(100～200 目)为上海五四化工厂产品．

1.3　化合物合成

1.3.1　模型化合物荧光素乙酯(FLEt)的合成　在 100 mL 三颈瓶中加入 0.5 g 荧光素，1 mL碘乙烷，0.5 g 无水硫酸钾，10 mL 二甲基甲酰胺，磁力搅拌，控制温度在 70℃ 左右，反应 24 h，反应液冷却后倒入装有约 350 mL 水的 500 mL 烧杯中，析出固体，用乙酸乙酯溶解后再用硅胶柱分离，乙酸乙酯为淋洗液，得到所需产物．

FLEt：UV-Vis(MeOH)：$\lambda_{max}=500$ nm；IR(KBr)：1 700 cm^{-1}，^{1}H-NMR($CDCl_3$)($\delta\times10^{-6}$)：1.0(t,3H)，4.0(q,2H)，6.4～8.2(m,10H)

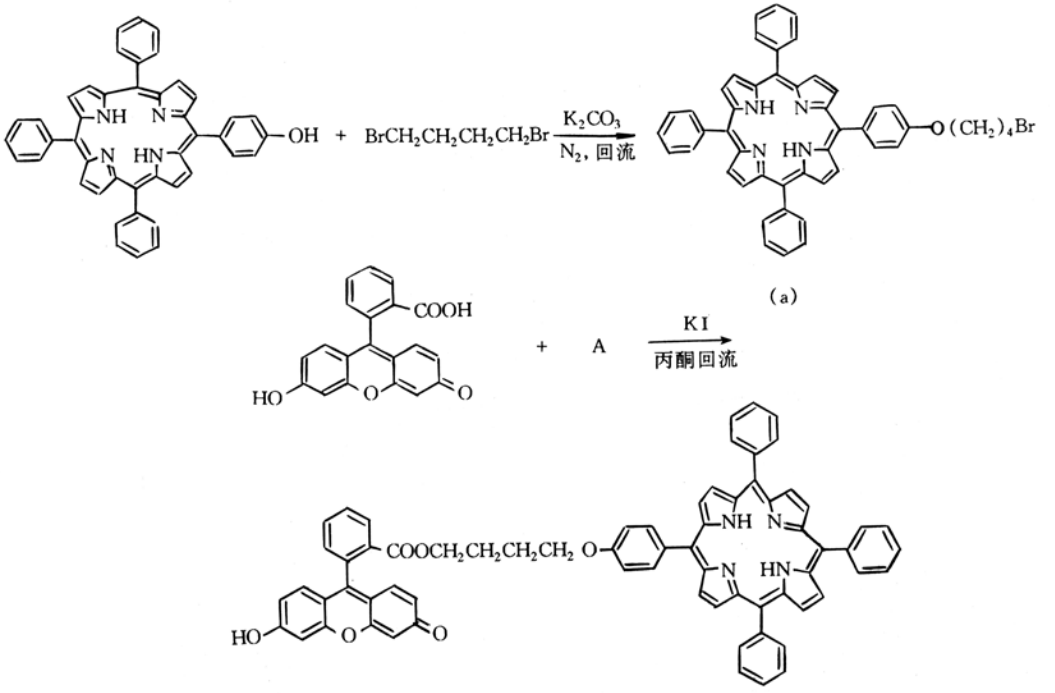
1.3.2　5-(4-羟基)苯基-10,15,20-三苯基卟啉的合成　在 1 000 mL 三颈瓶中加入沸石，搅拌子，加入 14.77 g 对羟基苯甲醛，30.7 mL 苯甲醛，以及约 700 mL 正丙酸，装球形冷凝管和真空滴液漏斗，油浴中磁力搅拌，加热升温至回流，再加入新蒸的吡咯 28 mL，在不引起过热的情况下尽快滴加，溶液变黑，停止加热，回流 1 h，静置冷却 2 h 至室温，减压蒸去丙酸，用布氏漏斗过滤，用甲醇和水混合液洗沉淀至中性，干燥，溶于氯仿中，用中性氧化铝进行柱层析，氯仿为洗脱液，收集目标化合物，用氯仿-甲醇重结晶，产率为 3.3%．

UV-Vis($CHCl_3$)：$\lambda_{max}=418$, 515, 551, 592, 646 nm；IR(KBr)：3 313, 1 804, 1 506 cm^{-1}；MS(M^+)：631(FD)：^{1}H-NMR($CDCl_3$)($\delta\times10^{-6}$)：8.8～8.9(m,8H,-H)，8.2～8.4(m,6H,d)，

8.0～8.2(d, 2H, b), 7.7～7.8(m, 11H, a, c), 2.88(m, 2H, N-H)

1.3.3 二元化合物(FL-TPP)的合成 在 100 mL 三颈瓶中加入 0.4 g 荧光素, 0.098 g BrBPTPP, 0.5 g KI, 15 mL 丙酮, 然后回流 48 h, 冷却后用氯仿溶解, 硅胶柱层析分离, 得到目标化合物 FLTPP, 产物用石油醚重结晶.

UV-Vis($CHCl_3$): λ_{max} = 420, 460, 515, 551, 592, 646 nm; IR(KBr): 3 417, 1 716, 1 635, 1 592 cm^{-1}. MS(M^+): 1 016(FD) ^{1}H-NMR($CDCl_3$)($\delta \times 10^{-6}$): 8.8(m, 8H, β-H), 8.0～8.2(d, 7H, d, k), 7.8～8.0(d, 2H, b), 7.6(m, 9H, a, c), 7.2～7.5(m, 2H, i, j), 7.0(d, 1H, h), 6.5～6.8(m, 6H, y), 3.9(t, 2H, e), 3.7～3.8(t, 2H, f), 1.4(t, 2H, g), 0.8(t, 2H, g′), 二元化合物(FL-TPP)的合成路线如下:



1.4 荧光猝灭实验及其数据处理

在模型化合物 FLEt 中不加或加入不同浓度的猝灭剂 TPP, 然后测定 FLEt 的荧光强度和荧光寿命的变化.

2 结果与讨论

2.1 荧光素与卟啉分子间相互作用

荧光素与模型化合物荧光素乙酯的荧光光谱一般在 480～670 nm 的波长范围, 在这个范围内与卟啉的 Q 带吸收相重叠(图 2), 我们知道, 当荧光光谱与吸收光谱有重叠时, 从理论上可以发生由荧光素到卟啉的有效能量传递过程. 考虑到卟啉在甲醇中的溶解度较差, 难以配得比较均匀的溶液, 而在卟啉溶解度较好的苯, 氯仿溶剂中, 荧光素与其模型化合物的溶解度较差, 吸光度很低, 所以我们选择了氯仿/甲醇 = 2/3(体积分数比)的混合溶剂, 在此混合溶剂中, 这两者的溶解度及吸光度都比较合适. 以 TPP 为猝灭剂, 猝灭荧光素乙酯的荧光, 我们发

现随着猝灭剂浓度的增加，FLEt 的荧光强度不断下降，同时在 640～800 nm 处出现 TPP 的荧光发射，在强度猝灭同时，模型化合物荧光素乙酯的荧光寿命也猝灭．根据 Stern-Volmer 关系[4,5](1)和(2)式可计算得到动态猝灭速度常数(k_d)和静态猝灭速度常数(k_s)．

$$\tau_0/\tau = 1 + k_q\tau_0[Q] = 1 + K_D[Q], \quad (1)$$

$$F_0/F = (1 + K_d\tau_0[Q])(1 + K_s\tau_0[Q]), \quad (2)$$

式中 τ_0 为不加猝灭剂时荧光素乙酯的荧光寿命，τ 为加猝灭剂时荧光素乙酯的荧光寿命，k_d 为双分子动态猝灭速度常数，K_D 为 Stern-Volmer 动态猝灭常数，F_0 和 F 是无猝灭剂和有猝灭剂时荧光素乙酯的荧光强度，K_s 为静态猝灭常数．图 3 是 TPP 对 FLEt 的氯仿/甲醇＝2/3(体积分数比)混合溶剂中荧光强度和荧光寿命猝灭曲线．动态猝灭速度常数(k_d)为 1.3×10^{12} $s^{-1}\cdot mol^{-1}\cdot L$，静态猝灭速度常数($k_s$)为 $3.6\times10^{12}s^{-1}\cdot mol^{-1}\cdot L$，荧光强度猝灭与寿命猝灭曲线不符合而且强度猝灭远大于动态猝灭速度常数，说明了 FLEt 和 TPP 间存在着基态相互作用，吸收光谱和核磁共振谱的研究证实了这一点．图 4 为固定 TPP 浓度改变 FLEt 浓度时测得的吸收光谱变化图，在大于 580 nm 的范围内 FLEt 无任何吸收，而图 4 中所示的在 590 和 640 nm 卟啉两个 Q 带吸收峰均有弱增强说明了 TPP，FLEt 间存在着基态的相互作用．进一步我们将 FLEt 和 TPP 以摩尔比为 1∶1 混合液的核磁数据与 FLEt 的核磁数据相比较，混合溶液中的 FLEt 杂蒽环上的 6 个氢均移向高场，见表 1．当 FLEt 杂蒽环位于 TPP 环的上方时，其 6 个氢处于屏蔽区而移向高场，这说明了 FLEt 和 TPP 间存在着基态相互作用．

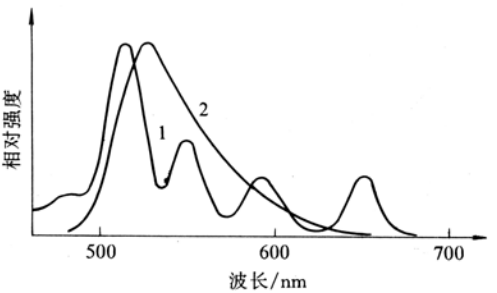


图 2　归一化后模型化合物荧光素乙酯的荧光光谱(1)和卟啉的吸收光谱图(2)

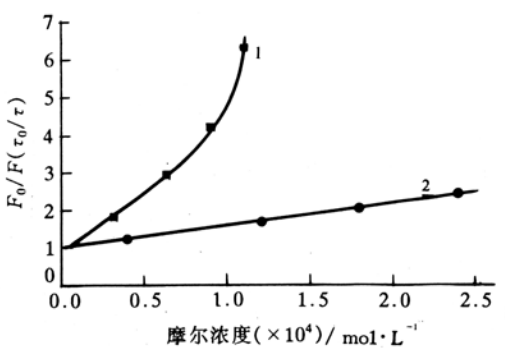


图 3　卟啉对荧光素乙酯荧光强度(1)和荧光寿命(2)猝灭曲线

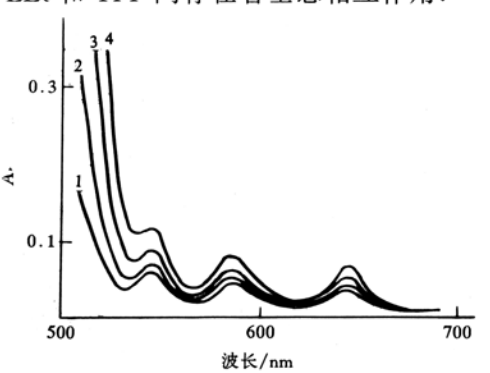


图 4　固定卟啉浓度(4.8×10^{-5}mol/L)改变荧光素乙配浓度时卟啉吸收光谱变化图

荧光素乙酯浓度 1 为 0 mol/L，2 为 1.9×10^{-5}mol/L，3 为 3.7×10^{-5}mol/L，4 为 7.4×10^{-5}mol/L

2.2　二元分子(FL-TPP)分子内相互作用

从前面对于荧光素与卟啉的吸收光谱研究，我们知道在可见区荧光素的最大吸收在450～500 nm，而这一区域卟啉基本上无吸收，两者的光谱匹配，将增大对太阳光的吸收，另一方面，荧光素的荧光光谱与卟啉的吸收光谱有较好的交盖，可以发生从荧光素到卟啉的能量传递过

表 1 FLEt/TPP(1:1)与 FLEt 的核磁数据

	FLEt/TPP(1:1)δ	FLEt δ
4H(a~d)	6.67	6.78
	6.67	6.76
	6.70	6.84
	6.69	6.80
2H(e~f)	6.99	7.05
	6.97	7.07

程,为了更好的研究荧光素与卟啉分子内能量传递及电子转过程,我们合成了 FL-TPP 二元化合物.

2.2.1 吸收光谱 荧光素具有多种异构体,在不同溶剂中以不同的异构体存在,不同的异构体吸收光谱各不相同,因此使得其在各种溶剂中的吸收光谱的强度及位置均发生变化[3]. 为了避免由于溶剂不同引起光谱变化,我们选择了苯/乙腈混合体系,在此体系中 FLEt, TPP 和 FL-$(CH_2)_4$-TPP 二元分子的吸收光谱基本不随溶剂配比不同而变化. 从改变溶剂的配比来研究溶剂极性对 FL-$(CH_2)_4$-TPP 二元分子内光致相互作用的影响,极性溶剂中 FL-$(CH_2)_4$-TPP 二元分子的吸收是 FLEt 和 TPP 的吸收的加和,没有发现明显变化,说明未见有明显的基态相互作用. 但二元分子比其单一敏化剂 FLEt 和 TPP 在可见光范围内吸收峰增加,即吸光能力增强了.

2.2.2 荧光光谱 图 5 为在乙腈/苯 = 2/8(体积分数比)混合体系中 FLEt, TPP 和 FL-$(CH_2)_4$-TPP 二元分子的荧光光谱(激发波长为 462 nm,即 FL 受激发),从图 5 中可看出,模型化合物 FLEt 在 526.5 nm 附近有很强的荧光发射,而在二元分子中 FL 的这一荧光峰被极大的猝灭,同时在 TPP 的荧光发射位置 656.5 nm 处出现了很强的荧光峰,比单分子 TPP 这一位置的荧光发射大增强. 上面已提出 FLEt 的荧光光谱与 TPP 的吸收光谱有很好的交盖,从理论上说可以进行有效的能量传递过程,分子间的猝灭实验也证实了这一点. 而 FL-$(CH_2)_4$-TPP 二元分子的荧光光谱同样也表明了 FL 和 TPP 之间发生了单重能量传递过程.

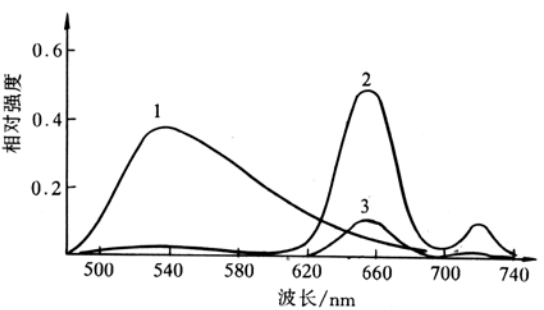


图 5 荧光素乙酯,卟啉,二元化合物的荧光光谱
溶剂:乙腈/苯(2/8) λ_{ex} = 460 nm, 1 为荧光素乙酯荧光, 2 为二元化合物荧光, 3 为卟啉荧光

2.2.3 光致能量传递作用 当用 462 nm 波长的光照射 FL-$(CH_2)_4$-TPP 二元分子时,受激发的仅是 FL,并发生了 FL 到 TPP 的单重态能量传递过程,此过程的效速度常数可用方程(3)计算. 二元分子中能量给体 FL 的荧光被卟啉猝灭的速度常数 k_q 和猝灭效率 φ_q 可用式 4,5 计算

$$\varphi_{ENT} = \frac{F_A/\varphi_A}{F_A/\varphi_A + F_D/\varphi_D} = \frac{K_{ENT}}{K_{NET} + \tau_D^{-1}}, \tag{3}$$

$$K_q = \tau_D^{-1}(\varphi_D/\varphi_{DA} - 1), \tag{4}$$

$$\varphi_q = K_q(K_q + \tau_D^{-1}). \tag{5}$$

方程式(3)中的 F_A, F_D 为激发给体(FL)时,二元分子的给体和受体的荧光光谱面积. 方程式 4 中的 φ_A, φ_D 为给体(FL)受体(TPP)的荧光量子产率, φ_{DA}是二元分子内荧光素的荧光量子产率, τ_D 为没有受体时给体(FLEt)的荧光寿命,计算得 φ_{NET}, K_{NET}, φ_q, k_q 的数据见表 2.

表 2　在不同极性溶剂中二元化合物的 φ_{NET}和 φ_q 值[a)]

化合物	溶剂	φ_{NET}/%	K_{NET}/s^{-1}	φ_q/%	k_q
FLTPP	CH_3CN	98.2	1.2×10^{10}	92.2	2.4×10^{10}
FLTPP	C_6H_6	98.4	1.3×10^{10}	93.1	3.2×10^{10}
FLTPP	$CH_3CN/C_6H_6=1/1$	98.5	1.2×10^{10}	93.2	2.6×10^{10}

a) φ_{ENT}——分子内能量传递效率，K_{ENT}——分子内能量传递速度常数，φ_q——分子内荧光猝灭效率，k_q——分子内荧光猝灭速度常数

从表 2 可以看出，在极性和非极性溶剂中数据都十分接近，由此可见在极性不一样的溶剂中，猝灭过程基本上都是单重态的能量传递过程，效率高达 95% 左右．改变混合溶剂配比，发现溶剂的极性几乎不影响二元分子中高效的能量传递过程．

2.2.4　二元分子(FLTPP)分子内光致电子转移过程　(1)ΔG 值的计算通过 Rehm-Weller 方程[5,6](式 6)可以推断电子转移过程是否是热力学允许的．

$$\Delta G = E(D/D^+) - E(A^-/A) - E_s - C, \tag{6}$$

式中 $E(D/D^+)$为给体的氧化电位，$E(A^-/A)$为受体的还原电位，E_s 为受激分子的 0-0 激发能，C 为 D^+A^- 离子对的库仑稳定，在极性溶剂中取 C 为 0.06 eV[7]．E_s(TPP) = 1.90 eV，E_s(FL) = 2.42 eV，当 FL 为给体，TPP 为受体时，$E(D/D^+)$ = 1.11 V，$E(A^-/A)$ = −0.81 V．在极性溶剂中激发 FL，ΔG = −0.56 V，激发 TPP 时 ΔG = −0.04 V．从热力学上看无论是激发 FL 还是 TPP，从 FL 到 TPP 的电子转移过程都是热力学允许的．当 TPP 为给体时，FL 为受体时，$E(D/D^+)$ = 1.90 V，$E(A^-/A)$ = −0.93 V，极性溶剂中，激发卟啉 ΔG = 0.6 eC，激发荧光素 ΔG = −0.36 V．激发 TPP 时，从 TPP 到 FL 的电子转移过程是热力学不允许的．

(2)电子转移效率和速度常数测定　在极性溶剂 CH_3CN 中，用 592 nm 的光激发 FL-TPP 二元分子，此时 FL 发色团不被激发，受激发的仅是 TPP 发色团，由于 TPP 的单重态能量大大低于 FL 单重态能量，所以不可能发生由 TPP 到 FL 的能量传递过程，此时观察 TPP 的荧光与单分子 TPP 荧光相比，其荧光下降，这一猝灭过程不可能是能量转移引起，应该是电子转移过程，此时测得二元分子的荧光寿命为双指数，较长的寿命为 12.3 ns，含量为 72%，接近于单分子 TPP 的寿命(11.5 ns)，较短的寿命为 3.17 ns，占 28%．这长寿命是由于一部分二元分子构型不利于电子转移过程进行，从而得到了类似单分子卟啉直接从激发单重态发射荧光回到基态的荧光寿命，因此这两个寿命非常接近，另一个比较短的寿命为 3.17 ns 的应是 FL-TPP 内的卟啉与荧光素之间发生电子转移过程后得到的荧光寿命，从而使卟啉的荧光寿命变短，分子内的电子转移速度常数和效率可用(7)、(8)式求得

$$K_{ET} = 1/\tau_f - 1/\tau_f^0, \tag{7}$$

$$\varphi_{ET} = K_{ET}(K_{ET} + \tau_D^{-1}), \tag{8}$$

τ_f^0，τ_f 分别是单分子卟啉的荧光寿命和二元分子内卟啉的荧光寿命，计算结果列于表 3．

表 3　二元分子(FLTPP)分子内 K_{ET}，φ_{ET}计算值[a)]

化合物	溶剂	λ_{ex}/nm	λ_{em}/nm	τ_f/ns	K_{ET}/s^{-1}	φ_{ET}
TPP	C_6H_6	592	658	11.8	—	—
TPP	CH_3CN	592	658	11.5	—	—
FLTPP	C_6H_6	592	658	11.8	—	—
FLTPP	CH_3CN	592	658	3.2(12)	2.3×10^8	0.51

a)表中 K_{ET}——分子内电子转移速度常数，φ_{ET}——分子内电子转移效率

表 3 的结果表明,在极性溶剂中当激发 FL-TPP 内的卟啉发色团时,可以发生荧光素到卟啉的分子内电子转移过程,而在非极性溶剂中不利于电子转移过程的进行,二元分子内观察不到电子转移过程.

3 结论

从前面讨论我们认为,FL-TPP 二元分子是一个很好的敏化剂-天线分子,提高了对光能的吸收和电荷分离能力,在此二元分子内存在着 2 个相互竞争的光物理过程,即单重态能量传递过程和电子转移过程. 当激发此二元分子中 FL 发色团时,由于 FL 的荧光光谱和卟啉的吸收光谱的良好交盖,只发生单重态能量传递过程,溶剂极性对此影响很小,且这种能量传递效率在 90% 以上. 当激发卟啉发色团时,在极性溶剂中,由于溶剂分子的偶极作用,使二元分子内的荧光素与卟啉之间的构型发生改变,使两发色团之间电子交换作用大大增强,加速给体与受体之间的电子转移,同时极性强的溶剂也能使电荷分离产物更稳定. 这样二元分子内的电子转移过程增强,但在极性较弱的溶剂中,没有观察到分子内电子转移过程.

参 考 文 献

1 O'Regan B, Gratzel M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films. Nature, 1991, 353: 737～739

2 Davila J, Harriman A, Milgrom L R. A light-harvesting array of synthetic porphyrins. Chem Phys Lett, 1987, 136: 427～430

3 Zhao Z G, Shen T, Xu H J. The absorption and structure of fluorescein and its ethyl derivatives in various solutions. Spectrochimica Acta, 1989, 45A(11): 1 113～1 116

4 Turro N J. Modern Molecular Photochemistry. Benjamin: Cummings Publishing Co Inc, 1978. 247

5 沈 涛,彭振利,许慧君. 锌酞菁系列染料的荧光被电子受体淬灭的机理. 科学通报,1986, 16(31): 1 241～1 243

6. Chen J M, Ho T I, Mou C Y. Experimental investigation of excited-state electron-transfer reaction. Effect of free energy and solvent on rates. J Phys Chem, 1990, 94: 2 889～2 896

7 Faulkner L R, Tachikawa H, Bard A J. Electrogenerated chemiluminescence. Ⅶ. The influence of an external magnetic field on luminescence intensity. J Am Chem Soc, 1972, 94: 691～699