中国科学 (B 辑)
第 27 卷 第 2 期 SCIENCE IN CHINA (Series B) 1997 年 4 月

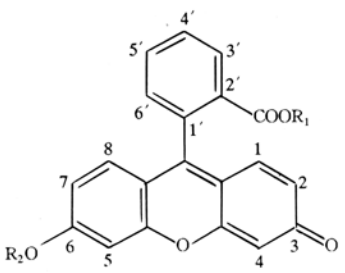
荧光素与咔唑分子内的光致电子转移反应*

张 宏 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-$(CH_2)_4$-连接的荧光素, 咔唑二元化合物, 运用吸收光谱, 荧光光谱及荧光寿命研究了咔唑在荧光素不同取代位置上的二元化合物分子内的光致电子转移过程, 结果表明: 分子内电子转移以动态过程为主, 且当咔唑接在荧光素 2′羧基端时, 荧光素与咔唑的面对面取向较咔唑接在荧光素 6 位羟基端的肩并肩取向更有利于光致电子转移反应.

关键词 荧光素-咔唑二元化合物 光致电子转移

随着近年人工模拟光合作用的兴起, 共价键连的光敏剂-电子给体、受体多元化合物成为研究自然界光合作用中心光致电荷分离过程的一种有效模型[1,2]. 荧光素是一种占屯染料, 其结构如图 1 所示. 由于它具有荧光量子产率高, 在可见光区有强吸收以及有合适的氧化还原电位等特点, 广泛用作光敏剂及荧光试剂[3]. 同时可通过它的 2′位羧基及 6 位羟基将它与电子给体, 受体以共价键相连接, 得到多元化合物[4,5]. 本文通过不同的化学反应将电子给体咔唑以共价键(CH_2)连接到荧光素的 2′位或 6 位, 合成了 4 种光敏剂-电子给体二元化合物, 研究了分子内光诱导电子转移作用(见图 1). 讨论了光敏剂与电子给体间的空间取向对电子转移效率和速率的影响.



FL: $R_1 = R_2 = H$
4FO4: $R_1 = R_2 = nC_4H_9$
ZFO4: $R_1 = (CH_2)_4^n$ Cz; $R_2 = nC_4H_9$
4FOZ: $R_1 = nC_4H_9$; $R_2 = (CH_2)_4^n$Cz
4FOH: $R_1 = nC_4H_9$; $R_2 = H$
ZFOH: $R_1 = (CH_2)_4^n$ Cz; $R_2 = H$
4FCOOH: $R_1 = H$; $R_2 = nC_4H_9$
ZFCOOH: $R_1 = H$; $R_2 = (CH_2)_4^n$ Cz

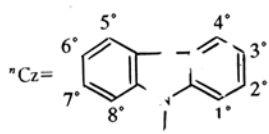


图 1 荧光素模型及二元化合物的结构示意图

1996-03-13 收稿, 1996-07-18 收修改稿
* 国家自然科学基金资助项目
** 联系人

1　实验

1.1　化合物的合成

1.1.1　模型化合物的合成

(1)　N-丁基咔唑及 N-(4-溴丁基)咔唑的合成　　参照文献[6]方法，产物各种谱图与标样一致.

化合物(C4Cz)：^{1}H NMR(δ ^{d}DMSO)：0.85(3H, t)，1～2(4H, m)，4.35(2H, t)，7.18(2H, t)，7.43(2H, t)，7.57(2H, d)，8.13(2H, d).

MS(M^+)：223，UV-VIS：λ_{max}(甲醇)/nm = 345，IR(cm^{-1})(KBr)：3 043，1 620，1 588.

(2)　模型化合物二丁基荧光素(4FO4)的合成　　2 g(6 mmol)荧光素，1.5 mL(14 mmol)溴代正丁烷，1 g 无水碳酸钾，及 20 mL DMF，60℃ 加热 2 h，冷却，加入少量乙醚，滤液浓缩，经硅胶柱层析(洗脱液氯仿)，收集橙黄组分，得黄色针状晶体.

^{1}H NMR (δ，^{d}DMSO)：0.66(3H, t)，0.85(3H, t)，1～2 (8H, m)，3.89(2H, t)，4.15 (2H, t)，6.23(1H, s)，6.40 (1H, d)，6.78～6.93 (3H, m)，7.23(1H, s)，7.49(1H, d)，7.77 (1H, t)，7.83(1H, t)，8.18 (1H, d).

MS(M^+)：444，UV-VIS：λ_{max}(甲醇)/nm = 454，482，IR/cm^{-1} (KBr)：3 052，1 714，1 637，1 592.

(3)　荧光素酯 4FOH 的合成　　方法同 2，溴代正丁烷为 0.6 mL(5.6 mmol)，柱层析用乙酸乙酯洗脱，收集橙红色组分，得玫瑰色棒状晶体.

^{1}H NMR (δ；^{d}DMSO) 0.66 (3H, t)，0.95～1.19 (4H, m)，3.89 (2H, t)，6.28(2H, s)，6.32 (2H, d)，6.61 (2H, d)，7.42 (1H, d) 7.72 (1H, t)，7.80 (1H, t)，8.12 (1H, d).

MS(M^+)：388，UV-VIS：λ_{max}(甲醇)/nm = 502，IR/cm^{-1} (KBr)：3 420，3 059，1 721，1 635，1 579.

(4)　荧光素丁基醚 4FCOOH 的合成　　4.5 g(10 mmol)二丁基荧光素，1.8 g(16 mmol)叔丁醇钾，50 mL 乙醚，0.5 mL 水，0℃ 搅拌 5 min，加入 20 mL 水，室温反应 48 h. 水液用 0.2 mol HCl 酸化，乙醚萃取，浓缩后柱层析(甲苯洗脱)，收集橙黄组分，得橙黄色晶体.^{1}H NMR (δ，^{d}DMSO)：0.85(3H, t)，1～2(4H, m)，4.15(2H, t)，6.46(1H, s)，6.7 (2H, d)，6.99 (1H, s)，7.18(2H, d)，7.42(1H, d)，7.6～7.7(2H, m)，8.02 (1H, d).

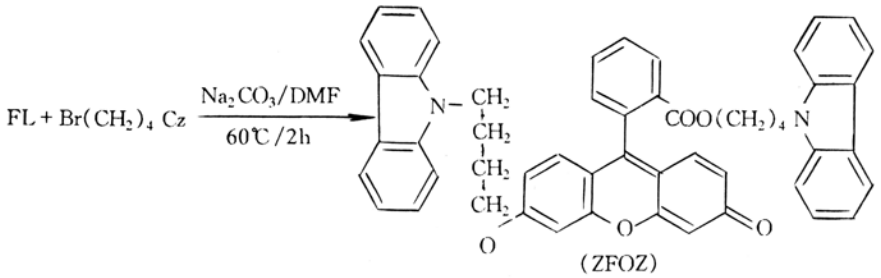
MS($M^{+\cdot}$)：388，UV-VIS：λ_{max}(甲醇)/nm = 456，IR/cm^{-1} (KBr)：3 375，3 058，1 722，1 680，1 615，1 504.

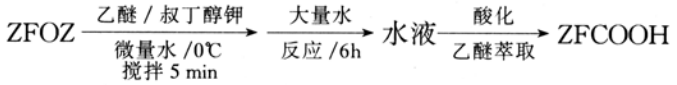
1.2　二元化合物的合成

$$4FOH + Br(CH_2)_4\,Cz \xrightarrow[60℃/2h]{Na_2CO_3/DMF} 4FOZ$$

$$FL + Br(CH_2)_4^n\,Cz \xrightarrow[60℃/2h]{Na_2CO_3/DMF} ZFOH$$

$$ZFOH + Br(CH_2)_4\,Cz \xrightarrow[60℃/2h]{Na_2CO_3/DMF} ZFO4$$





合成路线如图所示,光谱数据如下:

4FOZ:^{1}H NMR (δ ^{d}DMSO), 0.66(3H, t), 1～2(8H, m), 3.9(2H, t), 4.16(2H, t), 4.5(2H, t), 6.23(1H, s), 6.4 (1H, d), 6.8 (3H, m), 7.19(2H, t), 7.22(1H, s), 7.45(2H, t), 7.49(1H, d), 7.63(2H, d), 7.77(1H, t), 7.85 (1H, t), 8.15(2H, d), 8.18(1H, d).

MS(M^+):610, UV-VIS: λ_{max}(甲醇)/nm = 454, 482, IR(cm^{-1}) (KBr): 3 046, 1 711, 1 637, 1 593, 1 512.

ZFOH:^{1}H NMR (δ) (^{d}DMSO):1～2 (4H, m), 3.85(2H, t), 4.25(2H, t), 6.09(2H, s), 6.11(2H, d), 6.48(2H, d), 7.17(2H, t), 7.40(1H, d), 7.43(2H, t), 7.51(2H, d), 7.65(1H, t), 7.77(1H, t), 8.02(1H, d), 8.12(2H, d).

MS($M^{+\cdot}$):554, UV-VIS: λ_{max}(甲醇)/nm = 502, IR(cm^{-1})(KBr):3 420, 1 713, 1 635, 1 591.

ZFO4:^{1}H NMR (δ, ^{d}DMSO): 0.92(3H, t), 1～2(8H, m), 3.9 (2H, t), 4.08(2H, t), 4.25(2H, t), 6.24(1H, s), 6.4(1H, d), 6.8(3H, m), 7.14(1H, s), 7.18(2H, t), 7.42(2H, t), 7.45(2H, d), 7.49(1H, d), 7.74(1H, t), 7.84(1H, t), 8.13(3H, m).

MS(M^+):610, UV-VIS: λ_{max}(甲醇)/nm = 454, 482, IR(cm^{-1}) (KBr) : 1 709, 1 637, 1 592.

ZFCOOH:^{1}H NMR(δ: ^{d}DMSO):0.82(4H, m), 4.07(2H, t), 4.46(2H, t), 6.44(1H, d), 6.5(1H, s), 6.61(1H, d), 6.66(2H, d), 6.94(1H, s), 7.17(2H, t), 7.43(3H, m), 7.63(2H, t), 7.67(2H, m), 8.02(1H, d), 8.14(2H, d).

MS(M^+):554, UV-VIS: λ_{max}(甲醇)/nm = 456, IR(cm^{-1})(KBr):3 283, 1 721, 1 606, 1 574.

1.3 染料的物化性能测试

本文所用数据除了引用文献外,均系自测. 除特别说明外,溶剂均为无水甲醇. 吸收光谱在 HP-8451 型及日立-557 分光光度计上测定;荧光发射光谱和激发光谱用 Perkin-Elmer Ls-5 发光光谱仪测定,质谱用 Hitachi 场解吸质谱仪测定. 核磁共振氢谱用 Varian XL-400 型核磁共振仪测定;荧光寿命用 HORIBA NAES-1100 型时间分辨荧光光谱仪测定.

2 结果与讨论

分子间的光诱导能量传递和电子转移总是受到在所用溶剂中的扩散过程的影响. 为了减少这种影响,直接观察荧光素与咔唑间的光诱导的相互作用的情况,用不同的反应条件,把咔

唑通过-$(CH_2)_4$-定向地连接到荧光素的 2′位或 6 位上，合成了 4 种二元化合物，结果如图 1 所示.

2.1　激发态能量差 ΔE 和自由能变化 ΔG 的估算

为估算分子内给体和受体间的 ΔE 和 ΔG，我们合成了荧光素丁酯和 N-丁基咔唑为模型化合物测定了它们的激发态能量和氧化还原电位，列于表 1，并以此计算 ΔE 和 ΔG.

发生有效能量传递必须满足：$\Delta E = E_D - E_A > 0$（其中 E_D 为给体的激发态能，E_A 为受体的激发态能溶液中发生电子转移的自由能变化（ΔG）可用 Rehm-Weller 方程[7]来估算：

$$\Delta G = E_{ox}(D) - E_{RE}(A) - E_{0,0} - C,$$

表 1　荧光素丁酯，N-丁基咔唑的激发态能和氧化还原电位

化合物	E_s	$E_O(D^{+\cdot}/D)$	$E_R(A^{-\cdot}/A)$
	/kJ·mol^{-1}	/eV	/eV
$CzCH_3$	347.8	1.1	
FL	233.2	0.9	−1.2

式中 $E_{ox}(D)$ 为给体氧化电位，$E_{RE}(A)$ 为受体还原电位，$E_{0,0}$ 为激发态能，C 为 D^+A^- 离子对的库仑稳定能，在极性溶剂中取为 0.06 eV 或 5.8 kJ/mol[8].

激发荧光素酯时，它的单重态能量比咔唑的低，（ΔE（能量差）为 −114.1 kJ/mol），不可能发生能量传递，因此这种单重态能量可以用于电子转移. 以荧光素酯作敏化剂和电子受体，咔唑作电子给体，电荷分离的自由能变化为 −0.19 eV，说明此时从基态的咔唑到激发态的荧光素的电子转移过程是热力学上允许的.

2.2　吸收光谱研究

图 2 给出了荧光素模型化合物和 N-丁基咔唑及二元化合物的吸收光谱，可以看出二元化合物的吸收光谱是二个模型化合物光谱的简单加和，说明在二元化合物中荧光素和咔唑间无明显的基态作用.

2.3　荧光光谱研究

图 3 给出了荧光素模型化合物，N-丁基咔唑和二元化合物的荧光光谱. 当 $\lambda_{ex} = 460$ nm 时，二元化合物中，只有荧光素被激发，其光谱与荧光素二丁基的光谱比较，形状没有改变，强度大大减弱，说明发生了分子内的荧光淬灭作用，从表 2 可知，荧光素的单重态激发能低于咔

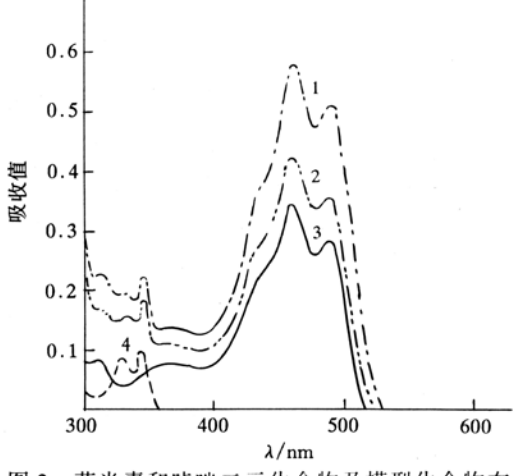


图 2　荧光素和咔唑二元化合物及模型化合物在甲醇中的吸收光谱

1 为 4FOZ，2 为 CzC4，3 为 4FO4，4 为 ZFO4

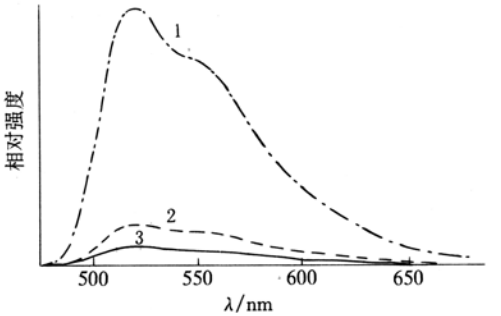


图 3　荧光素和咔唑二元化合物及模型化合物在甲醇中的荧光光谱

$\lambda_{ex} = 460$ nm，1 为 4FO4，2 为 4FOZ，3 为 ZFO4

唑的单重态激发能,不可能发生能量传递,荧光淬灭只可能是由电子转移作用引起,说明发生了卟唑作为电子给体,荧光素作为电子受体的光诱导电子转移反应.

2.4 电子转移效率和速率

4 个二元化合物与模型化合物比较,不仅荧光量子产率降低,荧光寿命也缩短了,说明发生了分子内单重态光致电子转移反应. 其效率和速率可以根据下列方程计算:

单重态光致电子转移效率

$$\Phi_{ET} = 1 - \Phi_f/\Phi_f^0,$$

单重态光致电子转移速率常数

$$K_{ET} = \Phi_{ET}/\tau^0,$$

其中动态电子转移效率

$$\Phi_{ET\text{-}D} = 1 - \tau/\tau^0,$$

动态电子转移速率常数

$$K_{ET\text{-}D} = 1/\tau - 1/\tau^0,$$

静态电子转移效率

$$\Phi_{ET\text{-}S} = \Phi_{ET} - \Phi_{ET\text{-}D},$$

静态电子转移速率常数

$$K_{ET\text{-}S} = K_{ET} - K_{ET\text{-}D},$$

Φ_f^0 和 τ^0 为不存在电子给体时的荧光素的荧光量子产率和荧光寿命. 本文中即为模型化合物的荧光量子产率和寿命. Φ_f 和 τ 即为二元化合物的荧光量子产率和寿命. 计算所得各项数据列于表 2.

表 2 模型化合物与二元化合物的荧光量子产率,荧光寿命及分子内电子转移效率和速率[a)]

化合物	Φ_f	τ/ns	Φ_{ET}	$\Phi_{ET\text{-}D}$	$\Phi_{ET\text{-}S}$	$K_{ET}\times10^{-9}$	$K_{ET\text{-}D}\times10^{-9}$	$K_{ET\text{-}S}\times10^{-9}$
4FOH	0.5	5.26						
ZFOH	0.13	1.37	0.76	0.74	0.02	0.55	0.54	0.014
4FO4	0.35	2.63						
ZFO4	0.025	0.304	0.928	0.88	0.032	3.0	2.9	0.11
4FOZ	0.056	0.669	0.84	0.74	0.10	1.2	1.1	0.15
4FCOOH		3.81						
ZFCOOH		1.34		0.65			0.48	

a) 4FO4 为Ⅳ,Ⅵ,4FOH 为Ⅴ,4FCOOH 为Ⅶ的模型化合物

表 2 中数据说明,在所有 4 个二元化合物中,分子内的电子转移作用主要是动态过程. 在电子给体咔唑和光敏剂荧光素之间没有明显的基态作用. 此外,电子给体咔唑连接在荧光素 2′位羧基端的二元化合物分子内光致电子转移的效率和速率比连在 6 位羟基端的二元化合物的高一些,为此我们分析了两者在溶液中的构象. 表 3 列出了模型及二元化合物中的咔唑基团 ^{1}H NMR 数据.

表 3 模型及二元化合物中咔唑基团 ^{1}H NMR 数据 (DMSO[d])

化合物	$\delta(1^0,8^0)$	$\delta(2^0,7^0)$	$\delta(3^0,6^0)$	$\delta(4^0,5^0)$
ZFO4	7.45	7.42	7.18	8.13
C4CZ	7.57	7.43	7.18	8.13
4FOZ	7.63	7.45	7.19	8.15

二元化合物内荧光素上质子化学位移无太大变化,而咔唑上质子则随连接位置的不同而有明显的差异. 化合物Ⅱ中咔唑上质子与 N-丁基咔唑上质子相比,化学位移向高场移动. $1^0,8^0$ 质子从 7.57 移到了 7.45, $2^0,7^0$ 质子从 7.43 移到 7.42,剩余质子基本无变化. 化合物Ⅲ中卟唑质子与 N-丁基咔唑质子相比,化学位移向低场移动, $1^0,8^0$ 质子从 7.57 移到 7.63, $2^0,7^0$ 质子从 7.43 移到 7.45, $3^0,6^0$ 质子从 7.18 移到 7.19, $4^0,5^0$ 质子则从 8.13 移到了 8.15. 化合物Ⅱ中咔唑环上质子 $1^0,8^0$ 处在荧光素的占屯环的屏蔽区,向高场移动, $2^0,7^0$ 质子所受屏蔽较小,而剩余质子则未受影响. 这表明咔唑环与占屯环趋面对面取向,且有一定夹

角．化合物Ⅲ中咔唑上质子处在荧光素占屯环的去屏蔽区，化学位移向低场移动，依 1^0，2^0，3^0 的顺序递减．这表明化合物Ⅲ中咔唑与荧光素接近肩并肩取向．

在化合物Ⅱ中连接在苯环羧基端的咔唑环与占屯环取接近面对面的取向，比咔唑连接在占屯环羟基端时咔唑环与占屯环间的肩并肩取向，更有利于电子转移，因而分子内电子转移速率和效率都较高．另外，在化合物Ⅳ，Ⅵ中，它们的荧光寿命都呈双指数衰减，在表 3 中仅列出短寿命组分的数据．这两个化合物中都存在着另一个长寿命组分，寿命分别为 2.35 和 2.34 ns，均非常接近明显化合物 4FO4 的荧光寿命 2.63 ns．我们认为这是由于本文中连接荧光素和咔唑的是-$(CH_2)_4$-是个柔性链，在溶液中可以自由转动，荧光素与咔唑的相对取向可以变动，当它们的取向不合适时就不可能发生电子转移，这时荧光寿命就不被淬灭，寿命就与模型化合物一致．由于这一部分占的成分很小，在化合物Ⅱ中占 8%，在化合物Ⅲ中占 14%，故没有在表 3 中列出．

由于实验条件的限制，我们没有检测到 $FL^{\top} - Cz^{+}$ 电荷分离态，无法测得逆向电子转移（即电子复合）的速率常数 k_{ET}^{r}，但根据[9] $\Delta G^{r} = E_{RE}(D) - E_{OX}(A)$，可估算出 $\Delta G^{r} = 2.30$ eV，这说明电子复合反应的速率已落到 Marcus 理论指出的“反转区”预计 K_{ET}^{r} 将大大小于 K_{ET}^{f}，有理由设想在我们合成的二元化合物中可以得到比较稳定的电荷分离态．

3　结论

荧光素和咔唑以柔性链相连接所形成的二元化合物无明显的基态相互作用．光致电子转移过程以动态为主，当咔唑接在荧光素的 2′位时，荧光素与咔唑取近面对面取向，较咔唑接在荧光素 6 位的肩并肩取向更有利于电了转移过程，光致电子转移的速率和效率均明显增大．

参　考　文　献

1　Gust D, Moore T A. Mimicking photosynthesis. Science, 1989, 224: 35～41

2　Connolly J S, Bolton J R. Photoinduced Electron Transfers. Amsterdam: Publishers Elsevier Science, 1988. 303～393

3　Neckers D C, Valdes-Aguilera O M. Photochemistry of the xanthene dyes. Adv Photochem, 1995, 18: 315～394

4　Shen T, Zhao Z G, Yu Q, et al. Photosensitized reduction of benzil by heteroatom-containing anthrance dyes. J Photochem and Photobiol A, 1989, 47: 203～212

5　Zhou Q F, Yang H, Shen S Y. Advances in Photochemistry. Beijing: International Academic Publishers, 1988. 303～393

6　伊藤博，新田敦彦，田中富夫，等．日本特许公报(A)．昭 61-180 762, 1986-08-13

7　Kararnos G L, Tarro N J. Photosensitization by reversible electron transfer theories experimental evidence and examples. Chem Rev, 1986, 86: 401～449

8　Fanlkner L R, Tachikawa H, Bard A J. Physical and inorganic chemistry: Electrogenerated chemiluminesence Ⅶ: The influence of an external magnetic field on luminescence intennsity. J Am Chem Soc, 1972, 94: 691～699

9　Schmidt J A, Mclntosh A R, Weedon A C, et al. Intramolecular photochemical electron transfer 4: singlet and triplet mechanisms of electron transfer in covalently linked porphyrin-amide-quinone molecule. J Am Chem Soc, 1988, 110: 1 733～1 740