

三(8-羟基喹啉)合铝的合成和光物理行为*

何 宜 龚孟濂 董 平 黄旭光

(中山大学高分子研究所/化学系, 广州 510275)

摘 要 合成了三(8-羟基喹啉)合铝($\text{Al}(\text{Ox})_3$)晶体化合物, 产率 93.6%。测定了 $\text{Al}(\text{Ox})_3$ 的物理化学常数和光物理常数。 $\text{Al}(\text{Ox})_3$ 在芳烃溶剂中荧光量子效率(Φ_f)较低, 在非芳烃溶剂中, Φ_f 和荧光寿命随溶剂的粘度增加而升高。计算了辐射失活速率常数和辐射失活速率常数(k_r), Φ_f 的升高与 k_r 降低相关, 比较了 $\text{Al}(\text{Ox})_3$ 在不同相态介质中的荧光行为。

关键词 铝离子, 8-羟基喹啉, 三(8-羟基喹啉)合铝, 荧光量子效率, 荧光寿命

分类号 O634.32, O631.24

自从 Gentry 发现了 8-羟基喹啉(HOx)和 Al^{3+} 相互作用经三氯甲烷萃取在紫外线照射下会发出绿色荧光^[1], 铝的荧光分析方法得到了广泛应用^[2]。本文合成了高产率三(8-羟基喹啉)合铝($\text{Al}(\text{Ox})_3$)的固体产物, 测定了其物理化学常数、吸收光谱、荧光光谱、荧光量子效率(Φ_f)和荧光寿命(τ_f), 讨论了溶剂分子结构和性质对 $\text{Al}(\text{Ox})_3$ 光物理性能的影响, 比较了 $\text{Al}(\text{Ox})_3$ 在晶体状态及在溶剂和聚合物介质中的荧光行为。

1 实验部分

试剂和溶剂 均为 AR 级。

$\text{Al}(\text{Ox})_3$ 合成 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 5 mmol 加入 1:1(体积比)乙醇-水 10 ml, HOx 15 mmol 加入 95%乙醇 40 ml, 微热搅拌至溶解, 两种溶液混合, 60℃下边搅拌边滴加 5 mol/L 氨水至 pH=8.0, 继续搅拌 10min, 静置, 抽滤, 分别以 95%乙醇和蒸馏水各洗涤 3 次, 60℃下真空干燥, 产物为黄色晶体, 产率 93.6%。

元素分析 以 Perkin-Elmer 240-C 元素分析仪(美国)测定。

mp 和分解温度(T_d) 以 Perkin-Elmer 1700 型差热分析仪(美国)测定, N_2 保护, 扫描速率 10℃/min。

溶液粘度(η) 30±0.05℃乌氏粘度计测定。

$\text{Al}(\text{Ox})_3$ /聚合物样品制备 商品树脂经溶解-沉淀 3 次进行纯化, 真空干燥, 配成 5%树脂溶液, 加入定量 $\text{Al}(\text{Ox})_3$, 滤纸浸渍, 自然干燥, 再浸渍再干燥, 先后 3 次。

Φ_f 和荧光强度测定 用日立 850 型荧光分光光度计测定。 Φ_f 测定按文献[3], 标准

收稿日期: 1993-06-26

* 国家自然科学基金资助项目

样品以 7-二乙氨基-4-甲基香豆素(aldrich Chem. Co. 试剂), $\Phi_f=0.93$ (乙醇溶剂)^[4], 其中, $Al(Ox)_3$ /苯乙酮以荧光强度(F)比较求出. F 值测定, 液体样品测定透过荧光; 固体样品测定表面荧光, 每一样品以不同位置测定 3~4 次, 取平均值.

紫外-可见吸收(A) 用岛津 UV-240 型分光光度计(日本)测定.

τ_f 测定 以锁模 Nd-YAG 激光器的 3 倍频激发样品, C1370-01 条纹照相机(日本)记录荧光衰减曲线.

2 结果和讨论

2.1 $Al(Ox)_3$ 的化学组成和物理化学常数 HOx 与 Al^{3+} 的反应产物经元素分析符合化学式 $Al(C_9H_6ON)_3$ (表 1), mp 203.1°C, T_d 410°C, 溶于三氯甲烷、丙酮、环己烷、异丁醇、异丙醇、苯甲醇、环己醇和氯苯等有机溶剂, 不溶于水和乙醇.

2.2 $Al(Ox)_3$ 的吸收光谱和荧光光谱 $Al(Ox)_3$ 在三氯甲烷溶液中的吸收光谱见图 1 曲线 a, 在波长 388, 334 和 318 nm 处有 3 个吸收峰, 在 $[Al(Ox)_3]=2.0 \times 10^{-5} \sim 3.3 \times 10^{-4}$ mol/L 的范围内, A 与 $[Al(Ox)_3]$ 有较好的线性关系(图 2), 曲线相关系数分别为 0.99, 0.99 和 0.98, 排除了 3 个吸收峰中存在分子间缔合的可能性, 3 个吸收峰均为 $Al(Ox)_3$ 的特征吸收, 摩尔吸收系数(ϵ)分别为 6.1×10^3 , 3.2×10^3 和 3.0×10^3 .

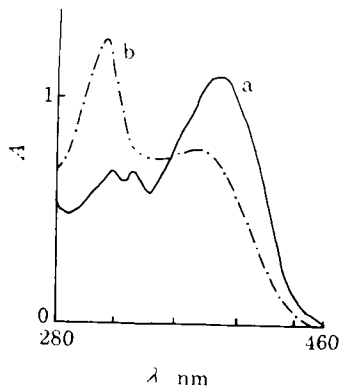


图 1 $Al(Ox)_3$ 的吸收光谱

Fig. 1 Absorption spectra for $Al(Ox)_3$

溶剂: a)三氯甲烷, b)1,2-二氯乙烷

$[Al(Ox)_3]=1.8 \times 10^{-3}$ mol/L

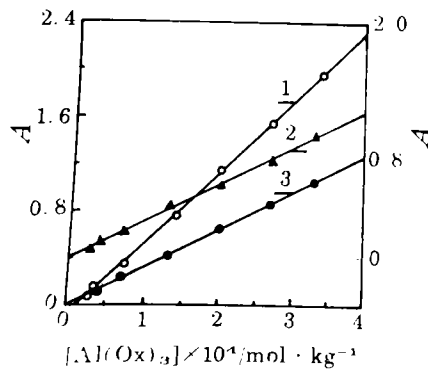


图 2 A 与 $[Al(Ox)_3]$ 在三氯甲烷中的关系曲线

Fig. 2 Plots of A vs. $[Al(Ox)_3]$

in trichloromethane

λ /nm: 1)388, 2)334, 3)318

表 1 Al^{3+} 与 HOx 反应产物的元素分析

Tab. 1 Data of elementary analysis for the reaction product of Al^{3+} with HOx

	C%	H%	N%
测定	69.20	4.11	8.81
计算	70.59	3.95	9.14

$Al(Ox)_3$ 在三氯甲烷溶液中的荧光光谱见图 3 曲线 a. HOx 只发射微弱的荧光(图 3 曲线 b), 铝原子只存在一种稳定的氧化态 Al^{3+} , Al^{3+} 价电子轨道全空, $Al(Ox)_3$ 只能是配

位体 Ox^- 在 Al^{3+} 的微扰下,受激发发生 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁,然后发射荧光, Al^{3+} 的微扰使跃迁能量降低,因而 HOx 的激发波长(λ_{ex})和发射波长(λ_{em})也分别从 269 和 373nm 在 $Al(Ox)_3$ 中红移到 388 和 518nm.

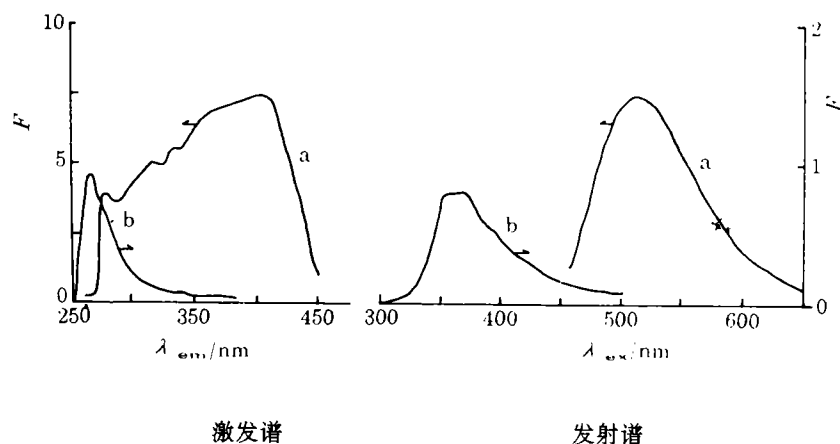


图 3 $Al(Ox)_3$ 和 HOx 的荧光光谱

Fig. 3 Fluorescence spectra for $Al(Ox)_3$ and HOx

a. $Al(Ox)_3$, λ_{ex} 388nm, λ_{em} 518nm; b. HOx , λ_{ex} 296nm, λ_{em} 373 nm

2.3 $Al(Ox)_3$ 在溶剂中的荧光行为 $Al(Ox)_3$ 在有机溶剂中, λ_{em} 均为 518nm. 对于最大吸收波长(λ_{max})和 λ_{ex} ,在不同溶剂中略有差异. 在同一类溶剂中,溶剂极性增加, λ_{max} 和 λ_{em} 红移(表 2). 由于荧光化合物激发态的极性比基态高,极性溶剂与激发态相互作用较强,激发态在极性溶剂中较稳定,使激发态的能量有所下降.

表 2 $Al(Ox)_3$ 在有机溶剂中的光物理性质

Tab. 2 Photophysical properties of $Al(Ox)_3$ in organic solvents

溶剂	偶极矩 ^[5] /D	η /cp	λ_{max} /nm	λ_{ex} /nm	λ_{em} /nm	$lg\epsilon$	$\Phi_f \times 10^2$	$\tau_f \times 10^9$ /s	$k_r \times 10^{-8}$ /s ⁻¹	$k_{nr} \times 10^{-8}$ /s ⁻¹
苯甲醇	1.71	4.69	380	399	518	3.79	4.4	6.2	7.1	1.5
异丙醇	1.66	1.77	379	398	518	3.80	5.4	6.3	8.6	1.5
异丁醇	1.66	2.86	379	398	518	3.79	6.9	7.9	8.7	1.2
环己醇		36.0	381	400	518	3.78	12	14	8.8	0.65
丙酮	2.88	0.31	386	386	518	3.80	4.3	5.2	8.3	1.8
环己酮	2.98 ^[6]	1.84	387	407	518	3.61	6.3	5.2	12	1.8
苯乙酮		1.51		420	518		1.0			
三氯甲烷	1.11	0.56	388	388	518	3.78	7.0	6.0	12	1.6
1,2-二氯乙烷	1.69	0.76	391	391	518	3.64	2.0	5.7	3.5	1.7

$Al(Ox)_3$ 的 Φ_f 主要受溶剂分子结构和溶液 η 所影响. 在芳烃化合物溶剂中, $Al(Ox)_3$ 的 Φ_f 都较低. 在表 2 中可以看到, $Al(Ox)_3$ 的 Φ_f 在苯甲醇中分别比在异丙醇、异丁醇和环己醇低,在氯苯中比在三氯甲烷低. 同时,芳烃化合物分子共轭程度按苯甲醇、氯苯和苯乙酮依次增大, $Al(Ox)_3$ 的 Φ_f 依次降低,这可能与溶剂共轭芳环参与

$\text{Al}(\text{Ox})_3$ 非辐射能量转移有关^[8],在非芳烃化合物溶剂中 $\text{Al}(\text{Ox})_3$ 的 Φ_f 主要受溶液 η 影响.在羟基化合物溶剂中, η 按异丙醇、异丁醇和环己醇顺序升高, Φ_f 也依次增大,在羰基化合物溶剂中,环己酮的 η 比丙酮高, $\text{Al}(\text{Ox})_3$ 在前者中 Φ_f 也较高,在氯代烃溶剂中,在三氯甲烷, $\text{Al}(\text{Ox})_3$ 的 Φ_f 较高,而在1,2-二氯乙烷中, $\text{Al}(\text{Ox})_3$ 的 Φ_f 却为0(表2).考察 $\text{Al}(\text{Ox})_3$ 在1,2-二氯乙烷中的UV吸收谱图(图1曲线b).谱图形状与 $\text{Al}(\text{Ox})_3$ 在其他溶剂中完全不同,说明 $\text{Al}(\text{Ox})_3$ 与1,2-二氯乙烷有化学反应.

从 Φ_f 和 τ_f 算得辐射失活速率常数(k_r)和非辐射失活速率常数(k_{nr}),见表2.

$$\Phi_f = k_r / (k_r + k_{nr}), \quad 1/\tau_f = (k_r + k_{nr})^{[5]}$$

Φ_f 随溶液 η 的升高而增大, k_{nr} 也大体相应降低,即溶液 η 升高, $\text{Al}(\text{Ox})_3$ 激发态与基态分子间的碰撞几率降低,导致 Φ_f 增大.

2.4 $\text{Al}(\text{Ox})_3$ 在不同相态介质中 F 的变化 $\text{Al}(\text{Ox})_3$ 在液态介质(三氯甲烷)中,浓度低于 $5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, F 与 $[\text{Al}(\text{Ox})_3]$ 成线性关系.随着 $\text{Al}(\text{Ox})_3$ 浓度继续升高, F 上升速率降低,当 $[\text{Al}(\text{Ox})_3]$ 为 $2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, F 下降(图4).而在氯化聚氯乙烯(CPVC)和聚苯乙烯(PS)固态介质中, $\text{Al}(\text{Ox})_3$ 在同等含量下 F 值比在液态介质高近1倍,且浓度高达 $4 \times 10^{-2} \text{ mol/kg}$ F 仍随 $\text{Al}(\text{Ox})_3$ 浓度的升高而增加(图5).在聚合物介质中 F 的最高值比在液态介质中高达15倍.这是由于在固态介质中, $\text{Al}(\text{Ox})_3$ 因分子间相互碰撞而引起荧光猝灭^[9]受到限制.

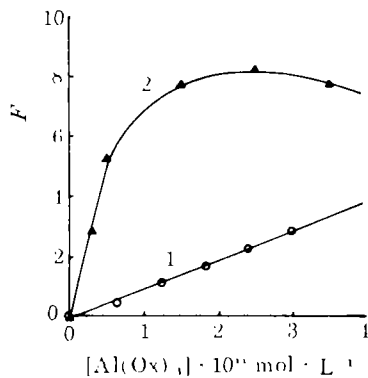


图4 F 与 $[\text{Al}(\text{Ox})_3]$ 在三氯甲烷中的关系曲线
Fig. 4 Plots of F vs. $[\text{Al}(\text{Ox})_3]$
in trichloromethane
1) $n=5$, 2) $n=4$, λ_{ex} 358nm, λ_{em} 518nm

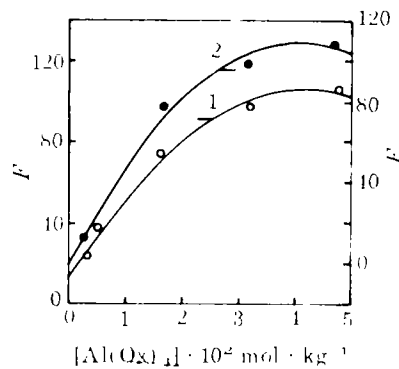


图5 F 与 $[\text{Al}(\text{Ox})_3]$ 在聚合物溶液中关系曲线
Fig. 5 Plots of F vs. $[\text{Al}(\text{Ox})_3]$ in polymer
solution
1) $\text{Al}(\text{Ox})_3/\text{CPVC}$, λ_{ex} 390nm, λ_{em} 502nm
2) $\text{Al}(\text{Ox})_3/\text{PS}$, λ_{ex} 395 nm, λ_{em} 504nm

$\text{Al}(\text{Ox})_3$ 晶体粉末的荧光谱图如图6. λ_{em} 503 nm,与在聚合物介质中一致. $\text{Al}(\text{Ox})_3$ 在液态介质中 λ_{em} 红移近15 nm(表2),说明极性液态介质与 $\text{Al}(\text{Ox})_3$ 相互作用较强,在晶体状态下 λ_{ex} 在较宽的范围内 F 都较高,适合多种发射波长的光源辐射激发发光.

Synthesis and Photophysical Behaviour of Trioxinatoaluminium

He Yi Gong Menglian Dong Ping Huang Xuguang*

Abstract The solid complex trioxinatoaluminium ($\text{Al}(\text{Ox})_3$) was synthesized with a yield of 93.6%, and its physicochemical constants and the photophysical constants were measured. In aromatic solvents, the fluorescence quantum yields (Φ_f) are low. On the other hand, Φ_f and the fluorescence lifetimes are increased in non-aromatic solvents with the increase of the viscosity of the solvents. The radiative and nonradiative decay rate constants (k_r and k_{nr} , respectively) were calculated and found that the increase of Φ_f was related to the decrease of k_{nr} . A comparison of the fluorescence behaviour of $\text{Al}(\text{Ox})_3$ in various phase media was made.

Keywords aluminium ion, 8-hydroxyquinoline, trioxinatoaluminium, fluorescence quantum yield, fluorescence lifetime

* Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275