

文章编号: 1006-9941(2012)01-0044-05

硝基爆炸物对 2-(氯甲基)-4-苯基喹啉-3-甲酸乙酯的荧光猝灭研究

何娜^{1,2}, 钟发春², 舒远杰², 张勇², 睢贺良², 郝晓飞²

(1. 西南科技大学材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621010; 2. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 为了寻求可作为爆炸物检测的敏感材料,应用荧光分析技术研究了具有荧光特性的共轭小分子化合物 2-(氯甲基)-4-苯基喹啉-3-甲酸乙酯 (ECMPQC) 在微量硝基爆炸物存在下的荧光响应性,以及与不同浓度硝基爆炸物作用时的猝灭率。ECMPQC 与缺电子的硝基爆炸物 TNT、HNS 及 HMX 接触时,可发生电子转移使体系荧光猝灭,随着加入 TNT 溶液浓度的增大,ECMPQC 溶液的荧光强度逐渐降低,ECMPQC 有望作为爆炸物检测的敏感材料。通过氯仿、乙醇、丙酮溶剂对 ECMPQC 荧光性质的研究表明,随着溶剂极性的增加,ECMPQC 荧光光谱的最大发射波长显著红移,在乙醇溶液中,ECMPQC 与硝基爆炸物因发生能量转移而生成激基复合物,其荧光光谱在 365~450 nm 处出现新峰。

关键词: 有机化学; 溶剂效应; 荧光猝灭; 爆炸物检测**中图分类号:** TJ55; O62**文献标识码:** A**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.01.011

1 引言

自 1987 年 C. W. Tang^[1] 等人在有机电致发光领域的研究取得突破性进展以来,对于发光层材料(荧光物质)的研究也成为研究热点之一。芳香杂环共轭化合物分子多呈现平面结构,该类化合物大多具有荧光效应。具有荧光特性的共轭小分子化合物,可作为爆炸物检测的传感材料,展现出广阔的应用前景。富电子的荧光化合物与缺电子的硝基爆炸物接触时,可发生电子转移作用,从而使体系荧光猝灭。基于这一原理,荧光小分子化合物溶解在溶液中或依附在基质成膜后,可用于探测爆炸物的存在。

荧光物质发光性质与所选择的溶剂关系密切,溶剂效应可分为两种类型:一般溶剂效应(general solvent effects)和特殊溶剂效应(special solvent effects)^[2]。前者是由溶剂的物理性质引起的,是所有溶剂分子对荧光物质共同影响的结果,一般以溶剂的折射指数(n)和溶剂的介电常数为考察依据^[3-4]。而后者是由荧光物质与溶剂分子之间的化学作用所产

生,不仅与溶剂的性质有关而且与溶质分子结构、取代基等有密切关系,如氢键作用、质子转移作用等^[5-7]。

本研究探讨了 ECMPQC 在三种不同有机溶剂中的荧光性质,讨论了不同溶剂影响 ECMPQC 荧光性质的原因,为寻找合适的 ECMPQC 荧光体系提供了依据。进一步研究了多硝基芳香化合物及硝胺化合物的加入对 ECMPQC 溶液荧光性质的影响,为炸药的快速定性检测提供了实验依据。

2 实验部分

2.1 试样

乙醇、氯仿、丙酮均为分析纯试剂,纯度大于 99.0%,购于成都市联合化工试剂研究所。ECMPQC,百灵威科技有限公司生产。ECMPQC 的结构式如图 1 所示。

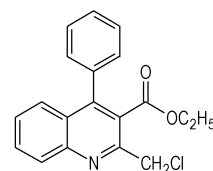


图 1 ECMPQC 的分子结构

Fig. 1 Structure of ECMPQC

2.2 试验方法及条件

荧光实验仪器 Waters474 (Waters 公司,美国),增益为 10,衰减为 2,扫描范围为 200~700 nm,扫描

收稿日期: 2011-08-15; 修回日期: 2011-09-10

基金项目: 中国工程物理研究院重点基金(2011A0302013)

作者简介: 何娜(1985-),女,在读硕士研究生,主要从事有机合成高分子材料。e-mail: hena0917@163.com

通讯联系人: 钟发春(1970-),男,研究员,主要从事有机合成高分子材料研究。e-mail: zhongfachun@tom.com

速率为 $30 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$, 样品浓度为 $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

3 结果与讨论

3.1 ECMPQC 荧光光谱溶剂效应研究

表 1 列出了 ECMPQC 在不同溶剂中吸收光谱、荧光光谱最大波长及对应溶剂的介电常数与溶剂的极性。ECMPQC 在不同溶剂中的荧光发射谱如图 2 所示。

表 1 不同溶剂的介电常数、极性、吸收光谱及荧光光谱最大波长

Table 1 Dielectric constant (ϵ_0), polarity (E_t , 25 °C), absorption and fluorescence spectral in different solvents

solvents	ϵ_0	E_t (25 °C)	$\lambda_{\text{abs}} / \text{nm}$	$\lambda_{\text{flu}} / \text{nm}$
chloroform	4.7	39.1	356	513
acetone	20.5	42.2	360	520
ethanol	24.3	51.9	358	525

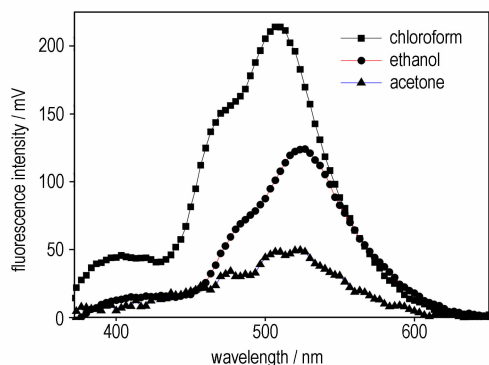


图 2 ECMPQC 在不同溶剂中的发射光谱

Fig. 2 Emission spectra of ECMPQC in different solvents

图 2 表明: ECMPQC 在不同溶剂中的最大发射波长位置发生了改变, 在乙醇、丙酮溶剂中最大发射波长位置发生红移, 在氯仿中发生蓝移, 荧光强度在丙酮和乙醇中均有降低。ECMPQC 在不同溶剂中的最大发射波长分别为 513 nm (氯仿)、520 nm (丙酮)、525 nm (乙醇), Stoke's 位移与溶剂的极性成正比, 即溶剂极性增加, 会使荧光光谱的最大发射波长红移^[8]。ECMPQC 分子产生荧光是 $\pi^* - \pi$ 跃迁造成的。由此推测: ECMPQC 分子在不同溶剂中具有不同的激发态偶极矩与基态偶极矩, 激发态下分子发生 $\pi^* - \pi$ 跃迁不同, 分子的电子云畸变不同, 分子内电荷转移不同, 从而导致相应荧光发射随溶剂而变化^[9]。

(1) 丙酮对 ECMPQC 发射光谱的影响可视为一般溶剂效应(溶剂弛豫作用)。ECMPQC 在光激发下发生电荷转移, 使其周围溶剂分子重新取向, 发生溶剂

松弛, 导致激发态与基态能隙变窄引起发射峰位置发生移动, 最大发射波长随溶剂极性增大而增大, 而溶剂极性的大小取决于介电常数的大小。

(2) 乙醇对 ECMPQC 发射光谱的影响可以视为特殊溶剂效应, 乙醇可以与 ECMPQC 形成氢键, 而氢键对分子的第一激发态起到稳定的作用^[10], 可以部分削弱溶剂的弛豫作用, 所以红移值较丙酮大。

(3) 氯仿可引起 ECMPQC 的最大发射波长相对于丙酮、乙醇蓝移, 可能是氯仿与 ECMPQC 之间发生了电荷转移, 形成了电荷转移络合物而造成的^[11]。

3.2 ECMPQC 溶液荧光猝灭研究

3.2.1 TNT 对 ECMPQC 氯仿溶液的荧光响应

在 ECMPQC 氯仿溶液中, 加入不同浓度的 TNT 氯仿溶液后体系荧光性能随 TNT 浓度的变化有规律猝灭, 如图 3 和图 4 所示。

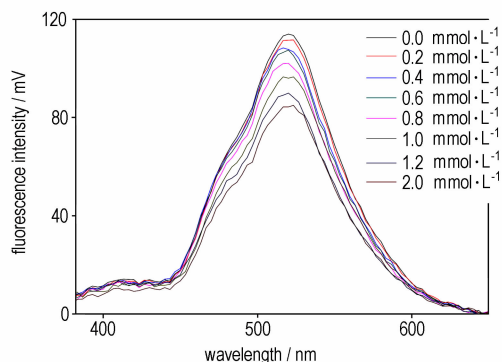


图 3 不同浓度 TNT 对 ECMPQC 氯仿溶液荧光猝灭

Fig. 3 Fluorescence quenching effects on ECMPQC in chloroform with different concentration of TNT

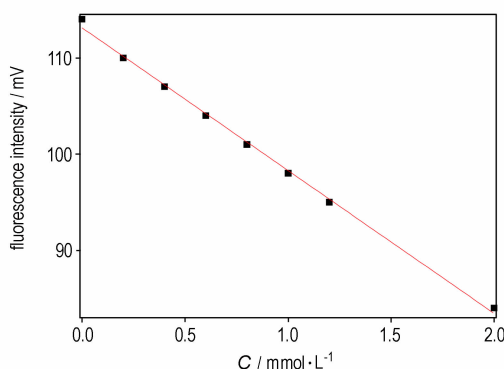


图 4 TNT 浓度对 ECMPQC 氯仿溶液荧光强度的线性关系

Fig. 4 Linear plot of ECMPQC fluorescence intensity in chloroform versus the concentration of TNT

从图 3 和图 4 可以看出: 随着加入的 TNT 溶液浓度的增大, ECMPQC 溶液的荧光强度逐渐降低。TNT 溶液浓度在 $0.2 \sim 2.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的范围内时,

ECMPQC 溶液的荧光猝灭有良好的线性。芳香杂环化合物 ECMPQC 氯仿溶液与 TNT 接触后导致荧光猝灭, 是因为发生了电子转移。电子转移发生在富电子的化合物 (ECMPQC 氯仿溶液) 和缺电子的化合物 (TNT 氯仿溶液) 之间, 并形成激基复合物。强吸电子基团 (如硝基) 容易吸引给电子基团, 并将电荷尽可能的离域, 从而导致原荧光化合物荧光强度下降。可以看到, 随着 TNT 量的增加, ECMPQC 的荧光强度逐渐减弱, 认为该荧光猝灭过程属于动态猝灭过程。

3.2.2 TNT 和 HMX 对 ECMPQC 氯仿溶液荧光光谱影响的比较

图 5 显示了分别加入相同浓度的 TNT 和 HMX 氯仿溶液后, ECMPQC 的荧光强度迅速猝灭, 并且 TNT 猝灭能力比 HMX 强。TNT 和 HMX 是常见的多硝基脂肪族爆炸物。TNT 分子含有三个硝基基团, 分子中芳环为共轭结构, 是典型的缺电子爆炸物, 可做为荧光猝灭剂。当它与富电子的荧光化合物接触时, 富电子化合物的电子云会向缺电子猝灭剂转移, 并且共轭结构可以最大化的离域电子, 使得体系的荧光充分猝灭。HMX 分子中含有四个硝基, 中间环为多氮杂环辛烷, 分子中不含有共轭结构。当 HMX 与荧光物质接触后, 吸电子的硝基也可以使富电子的荧光化合物发生电子转移使 ECMPQC 的荧光强度下降。但 HMX 分子中不含有共轭结构, 与 TNT 相比, 其猝灭溶液荧光的能力比较弱。

3.2.3 TNT、HMX、HNS 对 ECMPQC 乙醇溶液的荧光响应

图 6 ~ 图 8 显示了 ECMPQC 乙醇溶液分别加入 TNT、HMX、HNS 后荧光光谱随时间的变化。加入 TNT 和 HMX 后随时间的增加荧光光谱在 400 nm 处出现的是一个不易观察到的新荧光峰, 它们需要通过光谱进行归一化和相减的操作后方能看到 (如图 6 和图 7)。引入猝灭剂 HNS 后, 随时间的增加化合物在 400 nm 处出现明显的新荧光峰 (如图 8)。

图 6 和图 7 表明, 在 400 nm 处产生的新发光峰是一无结构的宽峰, 具有明显的电子转移特征。化合物 ECMPQC 和 TNT、HMX 间可能存在的是以光诱导的电子转移为主要机制的猝灭过程, 归属于由电子转移而引起的激基络合物 (exciplex) 发光。图 8 显示了化合物 ECMPQC 和 HNS 有着不同的猝灭行为, 加入 HNS 后在 400 nm 波长处可清晰地看到出现的新峰。

这可能是能量转移而引起的 HNS 发光, 而从能量上看, ECMPQC 乙醇溶液和 HNS 间发生能量转移是可能的。可认为 HNS 对 ECMPQC 乙醇溶液的猝灭, 能量转移和电子转移两种机制并存, 但随时间的增加能量转移的贡献占有优势。

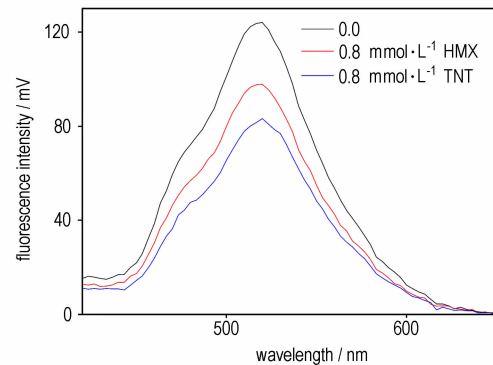


图 5 不同猝灭剂对 ECMPQC 氯仿溶液荧光猝灭

Fig. 5 Fluorescence quenching of ECMPQC with different quenching reagent

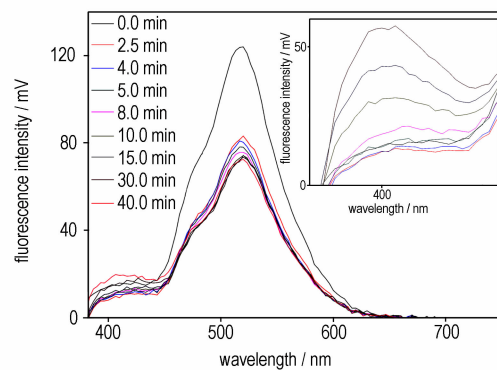


图 6 TNT 对 ECMPQC 乙醇溶液荧光猝灭

Fig. 6 Fluorescence quenching effects on ECMPQC in ethanol with TNT

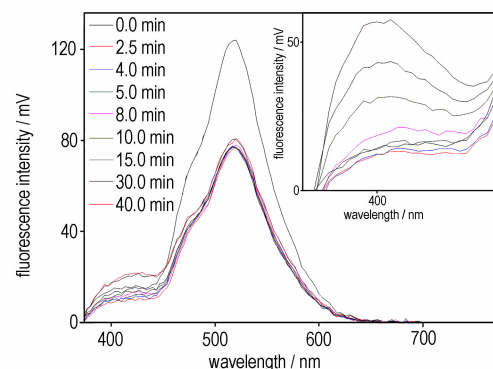


图 7 HMX 对 ECMPQC 乙醇溶液荧光猝灭

Fig. 7 Fluorescence quenching effects on ECMPQC in ethanol with HMX

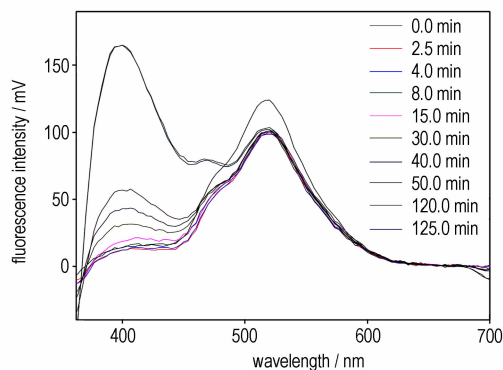


图 8 HNS 对 ECMPQC 乙醇溶液荧光猝灭

Fig. 8 Fluorescence quenching effects on ECMPQC in ethanol with HNS

3.2.4 不同时间下 TNT 对 ECMPQC 氯仿溶液荧光光谱的影响

图 9 和图 10 显示了时间对 ECMPQC 氯仿溶液荧光猝灭的影响。不同时间下猝灭率基本不变化,表明 TNT 在溶液中迅速扩散并与化合物形成稳定的电荷转移络合物,使得 ECMPQC 氯仿溶液的荧光发生不可逆猝灭。

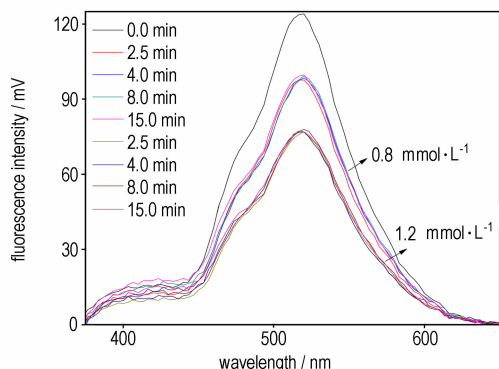


图 9 不同时间下 TNT 对 ECMPQC 氯仿溶液荧光猝灭

Fig. 9 Fluorescence quenching of ECMPQC in chloroform with TNT at different time

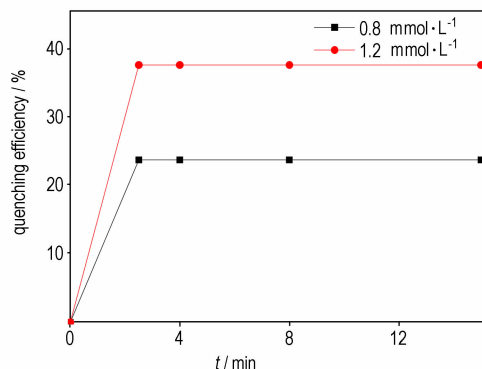


图 10 时间与 ECMPQC 氯仿溶液荧光猝灭率的关系

Fig. 10 The plot of ECMPQC fluorescence quenching efficiency in chloroform by time

4 结论

(1) 在不同有机溶剂中,ECMPQC 与溶剂的弛豫作用和电荷转移——形成了电荷转移络合物,分别出现红移和蓝移现象。丙酮和乙醇溶剂分子与 ECMPQC 产生了氢键,使电子发生转移,原荧光化合物的电子云密度发生变化,因而体系的荧光强度下降。

(2) ECMPQC 与硝基芳香化合物 TNT、HNS 及硝胺化合物 HMX 接触时,可发生电子转移猝灭,并且随着 TNT 量的增加,ECMPQC 的荧光强度逐渐减弱。但猝灭率不随时间变化,认为该荧光猝灭过程属于动态猝灭过程。

(3) TNT 和 HMX 对 ECMPQC 的荧光猝灭存在差异。虽然 HMX 的硝基比 TNT 的多,但实验中 TNT 对其猝灭更明显。这可能是因为 TNT 分子中有共轭结构,更易与荧光物质发生电子转移。

(4) HNS 对 ECMPQC 乙醇溶液的荧光猝灭,能量转移和电子转移两种机制并存,但随时间的增加能量转移的贡献占有优势,因而生成激基复合物,在 365 ~ 450 nm 出现明显的新荧光峰。

参考文献:

- [1] Tang C W, Vanslyk S A. Organic electroluminescent diodes[J]. *Appl Phys Lett*, 1987, 15: 913-915.
- [2] Lakowicz J R. The Principles of Fluorescence Spectroscopy[M]. New York: Plenum Press, 1983.
- [3] Kohler G J. Solvent effects on the fluorescence properties of anilines[J]. *J Photochem*, 1987, 38: 217-238.
- [4] Wells C F, Salam M A. The effect of pH on the kinetics of the reaction of iron (II) with hydrogen peroxide in perchlorate media[J]. *J Chem Soc A*, 1968: 24-33.
- [5] Svechkarev D, Oroshenko A D, Baumer V, et al. Nature of dual fluorescence in 2-(quinolin-2-yl)-3-hydroxychromone: Tuning between concurrent H-bond directions and ESIPt pathways[J]. *Journal of Luminescence*, 2011, 131: 253-261.
- [6] Hirakawa K, Segawa H. Effects of hydrogen bonding interaction and solvent polarity on the competition between excitation energy and photo-induced electron transfer processes in hydroxy(1-pyrenebutoxy)phosphorus(V) porphyrin[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2010, 213: 73-79.
- [7] Cundall R B, Jones M W. Photochemistry[M]. Vol. 2. London: the Royal Society of Chemistry Press, 1981: 124-129.
- [8] Ren B, Gao F, Tong Z, et al. Solvent polarity scale on the fluorescence spectra of a dansyl monomer copolymerizable in aqueous media[J]. *Chemical Physics Letters*, 1999, 307: 55-61.
- [9] 张培全, 曾和平. 2-甲基-2, 5'-(乙烯基)-二-8-羟基喹啉配合物的合成与荧光特性[J]. *无机化学学报*, 2008, 24(1): 124-129. ZHANG Pei-quan, ZENG He-ping. Synthesis and fluorescence properties of 2-methyl-2, 5'-(ethylene)-bis-8-hydroxyquinoline and its zinc complexes[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2008, 24(1): 124-129.

- [10] Hermann R, Mahalaxmi G R, Jochum T, et al. Balance of the de-activation channels of the first excited singlet of phenols: Effect of alkyl substitution, sterical hindrance, and solvent polarity [J]. *J Phys Chem A*, 2002, 106(11): 2379–2389.
- [11] Mazumdar S, Manoharan R, Dogra S K. Solvatochromic effect in the fluorescence of a few diamino aromatic compounds [J]. *J Photochem & Photobiol A Chem*, 1989, 46: 301–314.

Fluorescence Quenching Studies of Ethyl 2-(chloromethyl)-4-phenyl-quinoline-3-carboxylate in the Presence of Nitro-explosives

HE Na^{1,2}, ZHONG Fa-chun², SHU Yuan-jie², ZHANG Yong², SUI He-liang², HAO Xiao-fei²

(1. School of Materials Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 2. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

Abstract: In order to find sensing materials used for explosives detecting, fluorescence analysis technique was used to study the fluorescence response of the fluorescence of conjugated compounds with small molecular weight and fluorescent property ethyl 2-(chloromethyl)-4-phenyl-quinoline-3-carboxylate (ECMPQC) to trace nitro-explosives in practice, and fluorescence quenching efficiency with various concentration of nitro-explosives. Electron transfer occurs when ECMPQC with nitro-explosives (such as TNT, HNS and HMX) which are lack of electrons in their molecular structures. As a result, the fluorescence intensity decreases in this system and the fluorescence intensity decreases with the concentration of TNT increasing. ECMPQC has potential application in nitro-explosives detection. The fluorescence property of ECMPQC was investigated in chloroform, acetone and ethanol. Results show that with the increase of solvent polarity, the bathochromic shift of the emission maximum wavelength becomes more remarkable. In ethanol, a new emissive band which is assigned to the formation of the exciplex is appeared in the region of 365 ~ 450 nm in fluorescence spectrum between ECMPQC and nitro-explosives.

Key words: organic chemistry; solvent effect; fluorescence quenching; explosive detection

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.01.011