

3-羟基黄酮在不同极性和酸碱度溶剂中的光谱研究

马丽娜¹, 南景宇^{1,2}, 吴峰¹, 田玮¹, 陈文驹¹, 张桂兰^{1*}

1 南开大学现代光学研究所, 教育部光电信息技术科学开放实验室, 天津 300071

2 河北北方学院物理系, 河北 张家口 075000

摘要 实验观测了3-羟基黄酮(3-HF)在不同极性溶剂中的吸收光谱和荧光光谱, 发现在吸收光谱中有3个吸收带, 峰值位于300和345 nm的两个吸收带较强, 位于415 nm处的吸收带较弱。用345 nm作为激发光, 观测到两个荧光带, 其中峰值位于400 nm的荧光带为3-HF稀醇式构型的发射, 随着溶剂极性的增大其强度增强, 峰值位于526 nm的荧光带为3-HF互变异构体的发射, 随着溶剂极性的增大其强度减弱, 这表明溶剂极性阻碍质子转移的发生。用415 nm的光激发样品, 在荧光光谱中发现了3个新荧光带, 峰值分别位于440, 471和515 nm, 这3个荧光带归属至今未见报道。为了指认这3个荧光带, 分别观测了3-HF在不同酸碱度溶液的荧光光谱及其吸收光谱, 通过对这些光谱的分析研究, 指认出荧光峰位于440和471 nm的荧光带为3-HF的两种阳离子的发射, 峰值位于515 nm的荧光带为3-HF的阴离子的发射。

关键词 3-羟基黄酮(3-HF); 激发态质子转移; 阳离子; 阴离子; 吸收光谱; 荧光光谱

中图分类号: O434.1 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)04-0994-05

引言

激发态质子转移(ESPT, 包括分子内和分子间)是光化学和光生物过程中一种最基本的反应。这种有机分子由于具有双稳态、光致变色和光学非线性等特性, 在光开关、光限幅和光存储等光学器件中有重要的应用前景^[1-5], 从而引起人们对此类分子的研究兴趣。

3-HF是具有分子内激发态质子转移(ESIPT)效应的有机分子。当3-HF处于激发态时, 其羟基中的氢原子转移到邻近的氧原子上, 形成异构体的激发态, 即发生了ESIPT。由于3-HF分子在不同极性和不同酸碱度溶剂中的ESIPT行为不同, 直接影响到分子的ESIPT效率, 从而影响了其非线性光学性能。因此, 研究此类分子ESIPT过程的机制是开发其应用的重要基础。本文通过观测3-HF在不同极性溶剂中的吸收光谱和荧光光谱, 研究了溶剂极性对3-HF的ESIPT效应的影响。用415 nm的光激发观测其荧光光谱, 发现3个荧光带, 峰值分别位于440, 471和515 nm, 这3个荧光峰的归属至今未见报道。本文通过分别在3-HF乙醇和环己烷溶液中加入少许冰醋酸和氢氧化钠来改变其酸碱度, 观测其吸收光谱和荧光光谱, 首次指认出峰值位于440和471 nm的

两个荧光带是来源于3-HF阳离子的发射, 515 nm的荧光带是来源于3-HF阴离子的发射。

1 实验

3-羟基黄酮(3-HF)为美国Acros公司产品, 使用前二次重结晶。溶剂环己烷、乙醇、冰醋酸及氢氧化钠均是分析纯。研究不同极性溶剂对3-HF质子转移反应的影响时, 分别配制3-HF浓度为 $5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的乙醇、乙醇和环己烷混合比为7:3, 5:5, 3:7(9)、以及环己烷溶液(编号依次为1~5, 极性亦依此顺序减弱)。在3-HF的乙醇和环己烷溶液中加入无水冰醋酸, 以获得pH值为5.0, 4.0和3.0的溶液; 在3-HF的乙醇溶液中加入不同体积的氢氧化钠, 以得到pH值为8.0, 8.5, 9.0和10.0的溶液。所有样品的吸收光谱均由TU-1901型紫外-可见分光光度计测量, 荧光光谱由日立F-4500分光光度计测量, 所有实验均是在室温下进行。

2 结果与讨论

2.1 3-HF在不同极性溶剂中的吸收光谱和荧光光谱

观测1~5号样品的吸收光谱, 如图1(a)所示, 可以看

收稿日期: 2007-11-29, 修订日期: 2008-03-03

基金项目: 国家自然科学基金项目(60178025)资助

作者简介: 马丽娜, 女, 1983年生, 南开大学现代光学研究所硕士研究生 e-mail: malinay@yahoo.cn

* 通讯联系人 e-mail: zhanggl@nankai.edu.cn

出 3 HF 在不同极性溶剂中的吸收光谱基本相似, 在 280~390 nm 范围内有 2 个较强吸收带, 吸收峰分别位于 300 和 345 nm, 其吸收强度随着溶液极性的增大逐渐增强, 被归结为 3 HF 分子的 $\pi-\pi^*$ 跃迁。在 345 nm 波长方向有一肩峰, 被归结为电子振动所引起^[6]。峰值位于 415 nm 的弱吸收带随着溶剂极性的减弱而增强(见图 1(a) 中插图, 为清楚起见, 只给出了样品 1, 3, 5 的吸收光谱), 这说明在正常情况下, 3 HF 除了主要以稀醇式构型分子存在之外, 还存在少量的其他异构体分子, 并随着溶液极性的减弱而增多。

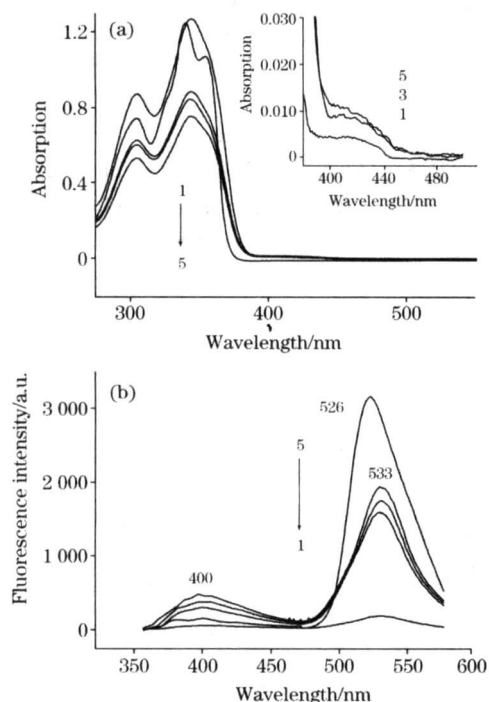


Fig 1 Absorption spectra (a) and fluorescence spectra (b) of 3 HF in different polarity solvents, $\lambda_{ex}=345$ nm

用波长为 300 和 345 nm 的光作为激发光测量 1~5 号样品的荧光光谱, 如图 1(b) 所示。所有样品的荧光光谱均出现双峰, 峰值分别约位于 400 和 526 nm。前者为正常的斯托克斯位移, 属于 3 HF 烯醇式构型发射的荧光, 称为正常荧光; 后者具有较大的斯托克斯位移, 属于 3 HF 互变异构体的发射荧光, 称为激发态质子转移 (ESIPT) 荧光或反常荧光^[7], 并且随着溶剂极性的增大荧光强度逐渐减弱。由于 3 HF 在乙醇溶剂中易形成溶剂化物, 峰值位于 533 nm 的荧光带为 3 HF 和乙醇溶剂形成的溶剂化物发射的荧光, 因此 1~4 号样品比纯环己烷溶液的荧光峰位向长波方向移动约 7 nm。由图 1(b) 可见, 环己烷溶液的 ESIPT 荧光最强, 乙醇溶液的 ESIPT 荧光最弱, 表明溶剂的极性越大越不利于激发态质子转移。这是由于极性溶剂易与 3 HF 分子形成溶剂化物^[8], 因此阻碍了分子的激发态质子转移。

用波长为 415 nm 的光激发 1~5 号样品测量其荧光光谱, 如图 2 所示。荧光光谱有 3 个荧光峰, 峰值分别位于 440, 471 和 515 nm, 表明 3 HF 在不同极性的溶液中除了稀醇式构型外, 还存在少量其他异构体。峰值为 440 nm 的荧

光谱带强度随着溶剂极性的增大而减弱, 以致在乙醇溶液中消失, 说明发射 440 nm 荧光的分子在乙醇溶剂中几乎不存在。其余两个荧光带强度亦随着溶剂极性的增大而减弱, 而在乙醇溶液中这两个荧光带互相重叠。表明溶剂极性直接影响样品的光谱特性。为了指认这 3 个荧光带, 分别观测了不同 pH 值的乙醇溶液和环己烷溶液的吸收光谱和荧光光谱。

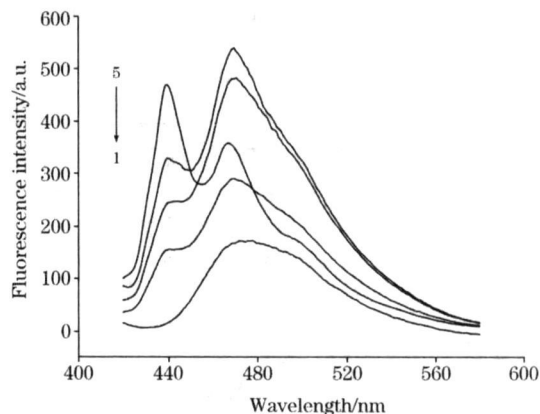


Fig 2 Fluorescence spectra of 3 HF in different polarity solvents $\lambda_{ex}=415$ nm

2.2 碱性环境下 3 HF 乙醇溶液的吸收光谱和荧光光谱

图 3 为不同碱性 3 HF 乙醇溶液的吸收光谱和荧光光谱。由图 3(a) 可知 pH 值较小时吸收光谱与纯乙醇溶液相似, 随着溶液 pH 值逐渐增大, 峰值位于 300 nm 的吸收强度显著减弱, 345 nm 的吸收峰消失, 而原来 415 nm 的微弱吸收峰强度逐渐增强。Zhu 等^[9-12] 认为 3 HF 在弱酸条件下可存在三种构型, 如图 4 中 C₁, C₂ 和 A 所示。由于 3 HF 乙醇溶液加入氢氧化钠后很易形成阴离子^[13], 其结构如图 4 中 A 所示, 随着溶液 pH 值的增大, 3 HF 阴离子浓度增多, 表明阴离子对峰值位于 415 nm 的吸收带有贡献。由图 3(b) 可知, 与纯乙醇溶液相比较, 随着溶液 pH 值的增大峰值为 471 nm 的荧光带几乎全部由峰值为 515 nm 的荧光带所取代, 故 515 nm 的荧光带应归属于 3 HF 的阴离子的发射。

在纯乙醇溶液中 3 HF 产生阴离子, 可能是由于在乙醇这种较强极性溶剂中, 3 HF 的稀醇式构型被破坏, 形成了溶剂化物, 溶剂化的最终结果就是稀醇式构型分子中与氧相连的质子 (H 原子) 被溶剂俘获形成阴离子, 其结构如图 4 中 A 所示。阴离子的形成还可能是因为芳香化合物苯环上带的羟基有很强的酸性, 甚至比脂肪族羟基化合物的酸性还强。因为 3 HF 与羟基相邻的那个碳原子周围的电子会把羟基中的氧原子拉向芳香环^[14], 使 3 HF 有较强的酸性, 这也可使 3 HF 分子成为阴离子^[15]。

2.3 酸性环境下 3 HF 乙醇溶液的吸收光谱和荧光光谱

图 5 是不同酸度的 3 HF 乙醇溶液的吸收光谱, 与纯乙醇溶液的吸收光谱相似, 在峰值为 415 nm 也有一微弱的吸收, 此吸收峰强度随着 pH 值减小而逐渐增强。这是因为加入冰醋酸后, 3 HF 易形成阳离子^[15], 说明 3 HF 的阳离子对 415 nm 的吸收带有贡献。在加入冰醋酸的环己烷溶液的

吸收光谱中未观测到 415 nm 的吸收峰, 说明冰醋酸对 3-HF 环己烷溶液的吸收光谱无明显影响。

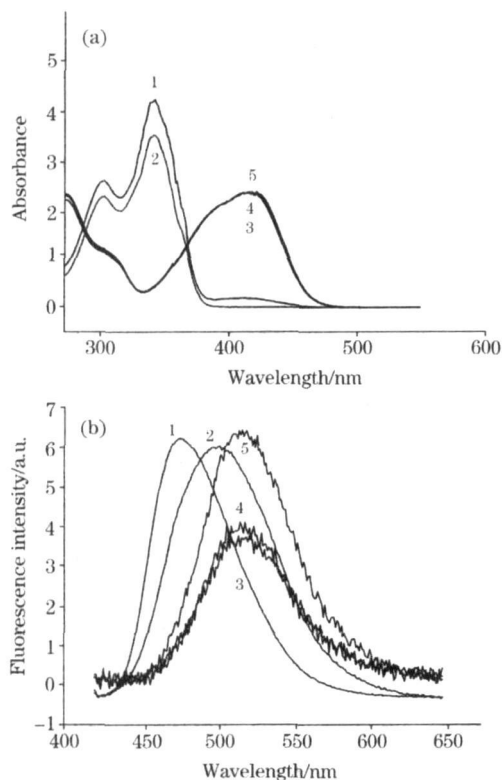


Fig. 3 Absorption (a) and fluorescence (b) of 3-HF in ethanol solution different concentration alkalinity $\lambda_{\text{ex}}=415 \text{ nm}$

1: Spectra of 3-HF ethanol solution; 2: pH 8.0;
3: pH 8.5; 4: pH 9.0; 5: pH 10.0

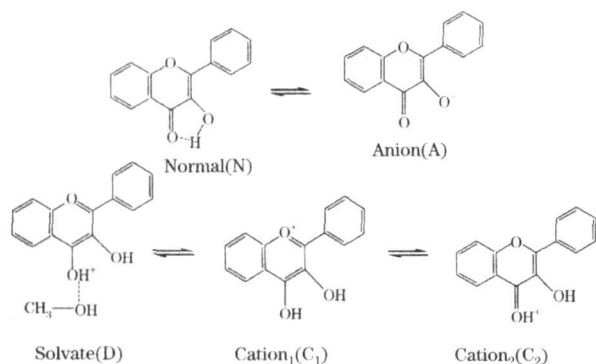


Fig. 4 Several configurations of 3-HF at room temperature

图 6 为不同酸性溶液的荧光光谱。由图 6(a) 可知, 与 3-HF 纯乙醇溶液相比, 峰值为 450 nm 的荧光带强度随 pH 值的减小逐渐增强, 而 471 nm 的荧光带消失。这可能因为在未加入冰醋酸时, 3-HF 的乙醇溶液存在阳离子, 其结构如图 4 中 C_2 所示, 发射峰值为 471 nm 的荧光。由于乙醇中含有羟基, 易与 3-HF 中的质子结合形成溶剂化物, 其结构如图 4 中 D 所示, 由于阳离子 C_2 不易发生质子转移, 较稳定, 所以 471 nm 的荧光峰很强。在加入冰醋酸之后, 随着 $[H^+]$ 的增多, 一部分 $[H^+]$ 会与乙醇中的羟基结合, 使羟基不再

与 3-HF 结合形成溶剂化物, 所以此时更易形成图 4 中 C_1 构型的阳离子, 其发射的荧光峰值为 450 nm 且荧光强度随酸性的增大而增强。

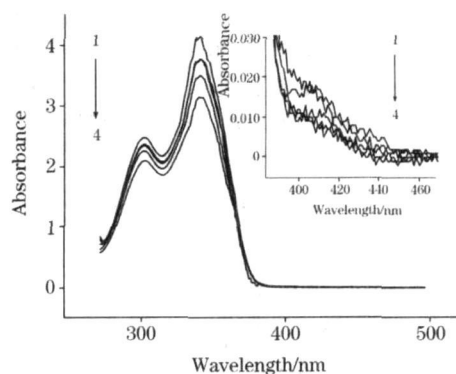


Fig. 5 Absorption of 3-HF in ethanol solution with different concentration acid

1: Absorption of 3-HF ethanol solution;
2: pH 5.3; 3: pH 4; 4: pH 3

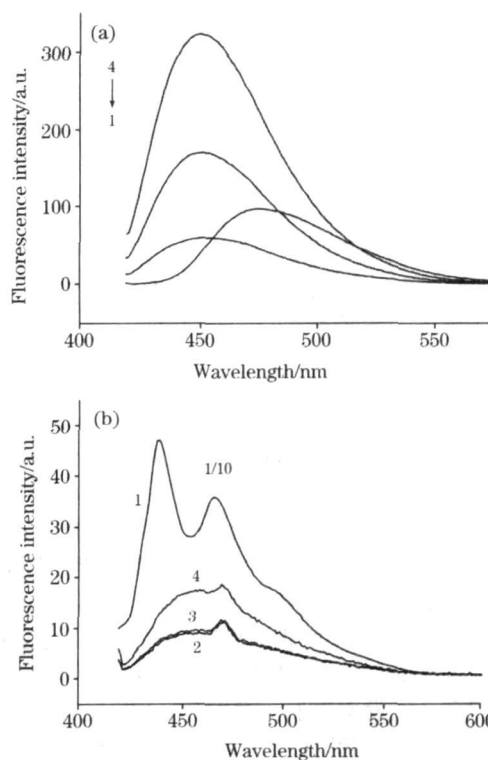


Fig. 6 Fluorescence spectra of 3-HF in ethanol solution (a) and cyclohexane (b) $\lambda_{\text{ex}}=415 \text{ nm}$

1: Fluorescence of 3-HF in ethanol solution (a) and cyclohexane (b);
2: pH 5; 3: pH 4; 4: pH 3

由图 6(b) 可看出, 在纯环己烷溶液中峰值为 440 nm 的荧光带最强, 为 3-HF 的阳离子 C_1 所发射, 与酸性溶液相比有 10 nm 的蓝移, 这说明在加入冰醋酸之后溶液极性增大, 导致 440 nm 的荧光峰值红移。而峰值为 471 nm 的荧光强度较弱, 为 C_2 构型的分子所发射。因为 C_2 构型的分子是由质子性溶剂中羟基与 3-HF 分子形成的, 环己烷是非质子性溶

剂, 不易与 3-HF 结合形成溶剂化物, 因此形成 C₂ 结构的分子相对较少, 而 C₁ 的结构相对稳定。因此在荧光光谱图中 450 nm 的荧光带强度较强, 471 nm 的荧光强度相对较弱。随着溶液酸性增强, 这两个荧光带强度开始逐渐减弱, 而随后又增强。这由于加入冰醋酸可以引入 [H⁺], 使得 3-HF 分子转变成 C₂ 构型的分子, C₂ 构型的分子又可转变为 C₁ 构型的分子, 使溶液中 C₁ 和 C₂ 的阳离子达到平衡, 因此酸性较弱时荧光峰为 450 和 471 nm 的强度逐渐减弱而酸性较强时又逐渐增强。

3 结 论

用 415 nm 光作为激发光, 观测 3-HF 在不同酸碱度溶液的荧光光谱及其吸收光谱, 通过分析研究这些光谱的变化, 指出峰值为 515 nm 的荧光带来源于 3-HF 阴离子 A 的发射, 峰值为 440 和 471 nm 的荧光带分别来源于 3-HF 的两种阳离子 C₁ 和 C₂ 的发射。

参 考 文 献

- [1] Wang H, Zhang H, Abouzied O K, et al. Chemical Physics Letters, 2003, 367: 599.
- [2] GUO Yang-xue, LI Xiang-ping, LIU Gu-qin, et al(郭阳雪, 李向平, 刘桂琴, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学光谱分析), 2005, 25(12): 2016.
- [3] Dorte M, Jens S, Jens D, et al. Chem. Phys. Lett., 2001, 341: 56.
- [4] Mintova S, De Waele V, Holzl M, et al. J. Phys. Chem. A, 2004, 108(48): 10640.
- [5] Jun Rye Choi, SAE chae Jeoung, Dae Won Cho. Chemical Physics Letter, 2004, 385: 384.
- [6] Lavanya L. Premvardhan, Linda A. J. Phys. Chem. A, 1999, 103: 7506.
- [7] Lochbrunne S, Wurzer A J, Riedle E. J. Phys. Chem. A, 2003, 107(49): 10580.
- [8] Angulo G, Organero J A, Carranza M A, et al. J. Phys. Chem. B, 2006, 110: 24231.
- [9] Zhu A, Wang B, White J O, et al. J. Phys. Chem. B, 2003, 107: 9973.
- [10] Vasy V Shynkar, Yves Mely, Guy Duportail, et al. J. Phys. Chem. A, 2003, 107: 9522.
- [11] Sanjay Kumar, Sapan K Jain, Ramesh C Rastogi. Spectrochimica Acta Part A, 2001 57: 291.
- [12] ZHANG Gu-lan, ZHAO Chun-liu, XIAO Dong, et al(张桂兰, 赵春柳, 肖东, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学光谱分析), 2000, 20(5), 652.
- [13] Viktoria F Valuk, Guy Duportail, Vasy G Pivovarenko. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2005, 175: 226.
- [14] Klymchenko Andrey S, Yushchenko Dmytro A, Mely Yves. Journal of Photochemistry and Photobiology A, 2007, 192(2-3): 93.
- [15] Prasun K Mandal, Anunay Samanta. J. Phys. Chem. A, 2003, 107: 6334.

Spectroscopic Investigation of 3-Hydroxyflavone in Different Polarity and pH Values Solutions

MA Li-na¹, NAN Jing-yu^{1,2}, WU Feng¹, TIAN Wei¹, CHEN Wei-ju¹, ZHANG Gu-lan^{1*}

1. Institute of Modern Optics, Nankai University, Key Laboratory of Optoelectronics Information Science and Technology, Ministry of Education, Tianjin 300071, China

2. Department of Physics, Hebei North University, Zhangjiakou 075000, China

Abstract The absorption and fluorescence spectra of 3-hydroxyflavone (3-HF) in different polar solvents were observed with UV-Vis spectrometer and fluorescence spectrometer, respectively. There are three absorption bands in the absorption spectra, wherein two absorption bands with absorption peak at 300 and 345 nm, respectively, are strong, and the other one with absorption peak at 415 nm is weak. When the samples in different polar solvents were excited by 345 nm light, there appeared two new fluorescence bands peaked at 400 and 526 nm, respectively. The fluorescence band at 400 nm is attributable to the emission from enol structure and its intensity increases with increasing the polarity of protic solvents; that at 526 nm is attributable to the emission from the isomer structure and its intensity decreases with increasing the polarity of protic solvents. The results show that the increase in the polarity of protic solvents prevents the formation of isomer. When the samples in different polar solvents were excited by 415 nm light, three new fluorescence bands peaked at 440, 471 and 515 nm have not been reported so far. In order to identify the three new fluorescence bands, we prepared the samples with pH value of 5.0, 4.0 and 3.0 through incorporating the different amounts of acetic acid into 3-HF solution. The fluorescence spectra in different pH value solution were observed under excitation of 415 nm light, and it was found that the intensity of two fluorescence bands in the region of shorter wavelength char-

ges with pH values changing. For identifying the fluorescence band of 515 nm peak wavelength, we put sodium hydroxide into 3-HF in ethanol solution and prepared 3-HF samples with pH values of 8.0, 8.5, 9.0, and 10.0. When the samples were excited by the 415 nm light, it was found that two fluorescence bands in the region of shorter wavelength disappeared and the intensity of the fluorescence band of 515 nm was enhanced. Since in sodium hydroxide solution 3-HF forms anion easily, we ascribed the fluorescence band with 515 nm peak wavelength to the emission from the 3-HF anion.

Keywords 3-hydroxyflavone; ESIPT; Cation; Anion; Absorption spectra; Fluorescence spectra

(Received Nov. 29, 2007; accepted Mar. 3, 2008)

* Corresponding author

中国化学会关于召开“第 10 届全国分析化学年会暨第 10 届原子光谱学术会议”的征文通知 (第一轮通知)

中国化学会决定于 2009 年 10 月中旬在风景秀丽的历史文化名城——扬州召开“第 10 届全国分析化学年会暨第 10 届原子光谱学术会议”，并委托扬州大学负责筹办。会议将就我国自上届学术会议以来分析化学学科的新成就、新进展及我国分析化学学科的发展进行学术交流和研讨，会议将组织分析化学前沿的专题报告、分组报告和讨论，并邀请部分国外学者和海外华裔学者与会。热忱欢迎大家踊跃投稿和参加会议。现将有关事项通知如下：

一、征文内容

(1) 原子光谱分析法; (2) 分子光谱分析法; (3) 色谱法与分离科学; (4) 电分析化学法; (5) 波谱法(包括顺磁、核磁共振); (6) 质谱分析; (7) 过程分析; (8) 联用方法与自动化分析; (9) 痕量分析; (10) 形态、表面及结构分析; (11) 生物分析化学; (12) 临床与药物分析; (13) 环境分析化学; (14) 食品分析; (15) 芯片分析; (16) 纳米分析化学; (17) 分析仪器及装置; (18) 质量控制; (19) 化学与生物信息学; (20) 有关分析化学的其他研究。凡已在刊物上发表或在全国会议上报告过的论文不在应征之列。

二、征文要求

应征论文须用 Word 软件编辑，包括题目、作者、单位、必要的图表、结果和讨论、主要参考文献(2~5 篇)，用 A4 纸打印，版心尺寸为 15 cm×24 cm，标题用小三号黑体，正文用小四号宋体，全文(包括图表)约为 1 000~1 500 字，请勿超过两页。文末须附英文题目、作者姓名和单位。截稿日期：2009 年 8 月 30 日。

三、收稿地址

稿件请用挂号信邮寄至江苏省扬州大学瘦西湖校区化学化工学院，朱霞石、徐琴同志收(邮编 225002)，并在信封上注明“会议征文”和通讯联系人详细地址、邮编及 e-mail 地址。也可以附件直接发至：fenxi@yzu.edu.cn 电子信箱。有关稿件的处理意见、会议具体日期、地点及注册费用等事宜请见第二轮通知。筹备组联系电话：0514 87972034，13196492806(朱霞石)。

会议网站：<http://ac.yzu.edu.cn>

本会欢迎国内外分析仪器公司、厂商到会介绍和展出产品，有关具体事宜请与筹备组联系。

会议筹备组联系人：王赓胤 0514 82158781 传真：0514 87975244

第 10 届全国分析化学年会筹备组

扬州大学化学化工学院、扬州大学分析测试中心代章