

文章编号: 1000-7032(2010)04-0580-05

## 由 AMPPD 发光中间体光致发光模拟 其化学发光光谱的机理

涂浪平<sup>1,2</sup>, 孔祥贵<sup>1\*</sup>

(1. 中国科学院 激发态物理重点实验室, 吉林 长春 130033; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039)

**摘要:** 以 3-(2-螺旋金刚烷)-4-甲氧基-4-(3-磷氧酰)-苯基-1,2-二氧杂环乙烷 (AMPPD) 为例, 系统地研究了其化学发光的中间体——间羟基苯甲酸甲酯阴离子在碱性水溶液中的光致发光性质。通过对其碱性水溶液进行稳态光谱、<sup>1</sup>H NMR 共振谱、超快速时间分辨光谱的测量, 我们成功地在获得了不断水解的 AMPPD 中间体的碱性水溶液的光致发光光谱, 并将其与 AMPPD 化学发光光谱进行比对, 得出了其光致发光光谱与化学发光光谱在误差范围内峰位基本一致的结论。该研究结果对正确地认识 AMPPD 在碱性水溶液中化学发光的机理, 并进一步合理地设计高效的化学发光体系具有重要意义。

**关键词:** AMPPD; 化学发光; 氢键效应

中图分类号: O482.31

PACS: 78.55.Kz

PACC: 3250F; 7855

文献标识码: A

### 1 引言

化学发光, 作为一种能将化学能转变为光能的现象, 一直都引起人们很大的研究兴趣。在众多的化学发光分子当中, 1,2-二氧杂环类是发光效率最高的一类<sup>[1]</sup>。AMPPD [3-(2-螺旋金刚烷)-4-甲氧基-4-(3-磷氧酰)-苯基-1,2-二氧杂环乙烷] 作为 1,2-二氧杂环中最具代表性的化学发光分子。它的化学发光性质一直是人们研究的热点。图 1 是 AMPPD 化学发光的原理示意图。但是, 因为化学发光本身是一个化学反应的过程, 所以和其他化学发光分子一样, AMPPD 发光的动力学过程无法通过直接测量其化学发光的信号衰减得到。为了研究 AMPPD 化学发光的动力学过程, 用其化学发光中间体的光致发光来模拟化学发光就成为一种可能的选择。从 1996 年至今, Adam 等研究小组尝试使用化学发光中间体的光致发光来模拟化学发光方法, 分析 AMPPD 的化学发光动力学过程。他们在实验中发现: 直接激发中间体溶液, 在非质子化溶剂 (例如二甲基砜, 己甬) 中, 所得到的光致发光光谱与 AMPPD 化学发光

光谱归一化后重合 (峰位均为约 460 nm), 而在水、重水和甲醇等质子化溶剂中二者并不相似, 发光峰位有约 50 nm 的移动。即: 光致发光峰位约为 410 nm, 而化学发光峰位约为 460 nm。他们分析认为, 这种光谱的移动是由于在质子化溶剂中, 溶剂的氢键效应影响了 AMPPD 发光中间体分子的发光能级结构, 进而导致发光峰位的移动<sup>[2,3]</sup>。这种理论后来被推广应用到许多结构类似的 1,2-二氧杂环类化学发光分子中去<sup>[4-7]</sup>。而在我们的实验当中, 通过测量 AMPPD 碱性水溶液的稳

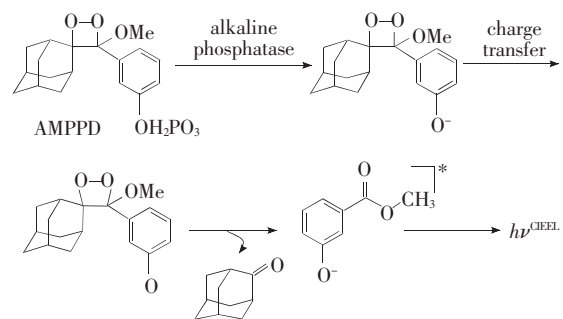


图 1 AMPPD 化学发光的原理示意图

Fig. 1 The chemiluminescent process of AMPPD

收稿日期: 2009-12-03; 修订日期: 2010-03-10

基金项目: 国家自然科学基金(60771051)资助项目

作者简介: 涂浪平(1984-), 男, 江西宜春人, 主要从事化学发光及上转化发光的研究。

E-mail: tulangping@163.com, Tel: (0431) 86176313

\*: 通讯联系人; E-mail: xgkong14@ciomp.ac.cn, Tel: (0431) 86176313

态光谱、 $^1\text{H}$  NMR 共振谱、超快速时间分辨光谱,我们观察到 AMPPD 发光中间体在碱性水溶液中产生的水解现象,并进一步成功地在溶液的光致发光光谱中重构出光谱峰位与 AMPPD 化学发光峰位接近的光谱信号。从而对碱性水溶液中 AMPPD 中间体光致发光与化学发光峰位不一致的现象作出了全新的解释。

## 2 实 验

实验中所用到的药品:间羟基苯甲酸(粉末,纯度 >99%,Aldrich),间羟基苯甲酸甲酯(粉末,纯度 >99%,Aldrich),其余所用药品均常见通用,购自 Aldrich 公司。

在碱性水溶液中得到间羟基苯甲酸甲酯一价阴离子的方法为将间羟基苯甲酸甲酯( $0.1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ )溶解于  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$  ( $0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}/0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 的水溶液,溶液的  $\text{pH}\sim 10$ ,与其对应的水解产物——间羟基苯甲酸二价阴离子,获得其样品的配置方法为将间羟基苯甲酸溶解于  $\text{NaOH}$  ( $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 的水溶液,溶液的  $\text{pH}\sim 14$ 。为了简便起见,我们在下文将其分别称为溶液 A ( $\text{pH}\sim 10$ ) 和溶液 B ( $\text{pH}\sim 14$ )。

$^1\text{H}$  NMR 信号采用 Bruker (400 MHz) 仪器测量获得,所用样品配置方法如下:参比溶液 ( $\text{pH}\sim 7$ ) 的获得方法为:将  $3.1\text{ mg}$  间羟基苯甲酸甲酯粉末溶于  $800\ \mu\text{L}$   $\text{D}_2\text{O}$ ,样品溶液 ( $\text{pH}\sim 10$ ) 的获得方法为先将  $3.5\text{ mg}$  间羟基苯甲酸甲酯粉末溶于  $800\ \mu\text{L}$   $\text{D}_2\text{O}$ ,再加入  $0.5\ \mu\text{L}$  质量分数为 40%  $\text{NaOD}/\text{D}_2\text{O}$ 。

稳态吸收光谱使用 Cary 300 双光束光谱仪测量,仪器分辨率为  $1\text{ nm}$ ,稳态激发发射光谱使用 Spex Fluorolog 3 分光光度计 (Jobin-Yvon),瞬态光谱的测量由仪器响应时间为  $17\text{ ps}$  的单光子计数仪完成<sup>[8]</sup>。

## 3 结果与讨论

图 2 给出了溶液 A 随着样品放置时间的长短而变化的发射光谱。从图上可以看出,随着样品放置时间的延长,溶液的发射峰位 [ $(412\pm 2)\text{ nm}$ ] 保持不变,该峰位与已有的文献报道中,AMPPD 发光中间体在质子化溶剂中受氢键影响而产生的发光峰位一致 ( $360\text{ nm}$  处的小峰为水的  $R_{0\text{man}}$  散射峰)。但值得注意的是,随着样品放置

时间的延长,溶液的发射光谱强度不断地增强,这个现象在以往的文献中未见报道。因为,没有合适的理由认为氢键对中间体分子的作用会如此缓慢,所以我们初步排除氢键效应对光谱发光的增强作用。对于这个现象,我们分析认为,在放置时间内,溶液中不断的在进行着某个化学反应。因为溶液 A 为碱性环境,所以我们推测,可能发生的化学反应为间羟基苯甲酸甲酯一价阴离子水解为间羟基苯甲酸二价阴离子。

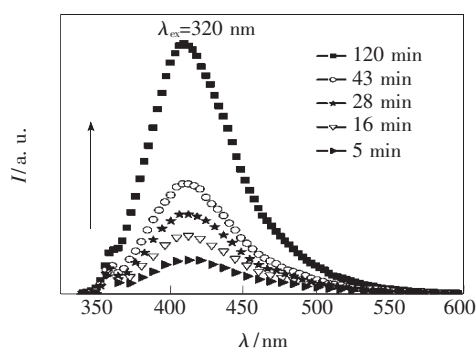


图 2 溶液 A 随配置时间演化的发射谱 ( $\text{pH}\sim 10$ )  
Fig. 2 The PL spectra of solution A ( $\text{pH}\sim 10$ ) at different times (marked in the figure) after preparation of the solution

为了验证这个推测的正确性,我们系统地比较了溶液 A 和溶液 B 随着时间演化的激发和发射光谱图。如图 3 所示,溶液 A 的激发和发射峰位保持不变,强度随着样品放置时间的延长而不断增强,而溶液 B 的激发和发射峰位和强度都基本保持不变。与此同时,我们注意到,溶液 A 和 B 的激发发射峰位和峰形都一致。这让我们得出溶液 A、B 中的发光物质来源相同的结论。而在溶液 B 中,由于溶液  $\text{pH}$  值高达 14,远高于间羟基苯甲酸中羧基 ( $\text{p}K_{\text{a}}\sim 3.5$ ) 和酚羟基 ( $\text{p}K_{\text{a}}\sim 10$ ) 基团的  $\text{p}K_{\text{a}}$  值,所以,可以认为在溶液 B 中,间羟基苯甲酸分子已全部电离为间羟基苯甲酸二价阴离子。也就是说,在溶液 A 中,以  $412\text{ nm}$  为峰位的光致发光光谱可能并非是如早期文献中所报道的受氢键对发光中间体的影响而产生的,而是可以简单地认为是由 AMPPD 的发光中间体——间羟基苯甲酸甲酯一价阴离子逐渐水解为间羟基苯甲酸二价阴离子而引起。

为了进一步验证水解现象的产生,在  $\text{pH}\sim 10$  的水溶液环境下,经过  $24\text{ h}$ ,我们做了间羟基苯甲酸甲酯的  $^1\text{H}$  NMR 谱图,并与在中性溶液 ( $\text{pH}\sim 7$ )

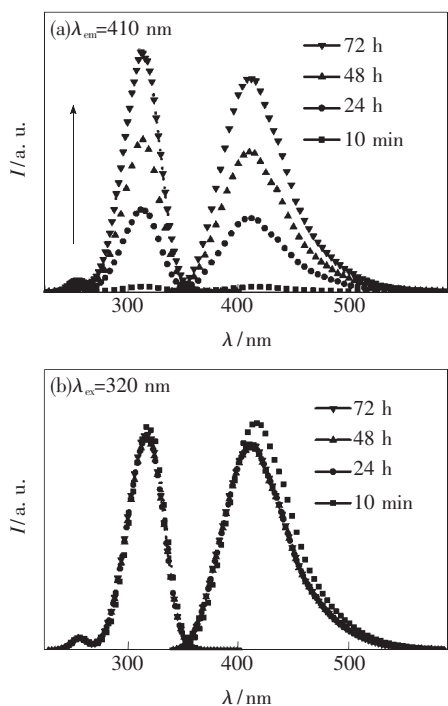


图 3 溶液 A (a) 和溶液 B (b) 的激发和发射光谱随时间的演化

Fig. 3 The excitation and emission spectra of the solution A , pH ~ 10 ( a ) and solution B , pH ~ 14 ( b ) at different times ( marked in the figure ) after preparation of the solutions .

中的 $^1\text{H}$  NMR 谱相对照。如图 4 所示,经过与标准图谱比对,两个 $^1\text{H}$  NMR 谱中位于 $\delta 6.5 \times 10^{-6} \sim \delta 8.0 \times 10^{-6}$ 的数个峰都是来源于苯环上的 H,位于 $\delta 4.6 \times 10^{-6}$ 位置的峰则对应于溶液中残留的 HDO 分子中的 H。值得注意的是,与中性溶液相比较,经过 24 h 在 pH ~ 10 的环境下,位于 $\delta 3.8 \times 10^{-6}$ 位置的峰(对应于间羟基苯甲酸甲酯中的 $-\text{CH}_3$ 基团)消失了,而在 $\delta 3.2 \times 10^{-6}$ 位置出现了一个新的峰,经过对照标准图谱,我们确认在 $\delta 3.2 \times 10^{-6}$ 位置出现的峰对应于甲醇上的 $-\text{CH}_3$ 基团中的 H。这就很明显地证明了在 pH ~ 10 的水溶液环境下,间羟基苯甲酸甲酯(或其阴离子)水解为间羟基苯甲酸(或其阴离子)和甲醇的过程。

为了研究中间体水解过程的动力学过程,我们使用响应函数为 17 ps 的单光子计数装备,在 5 ns 窗口下测量了溶液 A 在 410 nm 处(稳态发光光谱峰位处)发光寿命的衰减过程,如图 5 所示,衰减曲线呈双指数形式。可以用如下公式来表示:

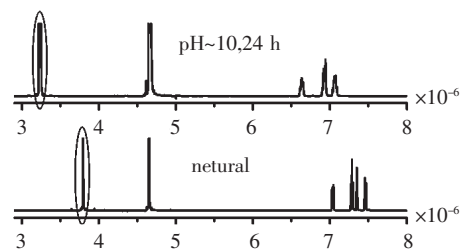


图 4 间羟基苯甲酸甲酯溶液 ( pH ~ 10 ) 的 $^1\text{H}$  NMR 谱随时间的演化关系图

Fig. 4 The $^1\text{H}$  NMR spectral change of the authentic emitter solution , pH ~ 10 ( comparing with the solution neutral ) .

$I(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2)$ , (1) 其中 $\tau_1$ ,  $\tau_2$  分别为寿命,  $A_1$ ,  $A_2$  是对应的幅值,  $\tau_1$  大约为 8.5 ns,  $\tau_2$  约为 10 ps。从图上可以看出,随着样品放置时间的延长,短寿命所占的振幅比例越来越少。最后接近于零。结合前面的实验结果我们分析认为,这正好对应于随着反应时间的延长,中间体不断转变为其水解产物的过程。所以,我们将长寿命 $\tau_1$  对应于中间体的水解产物——间羟基苯甲酸二价阴离子的寿命,而短寿命 $\tau_2$  对应于中间体本身的寿命。同时,我们注意到 $\tau_1$ ,  $\tau_2$  相差 3 个数量级,根据文献报道,分子发光的量子产率是于其寿命的长短成正比的<sup>[9]</sup>。这就很好的解释了为何在图 1 中我们在 460 nm 附近无法观察到中间体的发光信号。因为中间体与其水解产物相比,巨大的量子产率差异使得中间体本身的发光信号被掩盖了。

为了从溶液的稳态发光光谱中提取出中间体

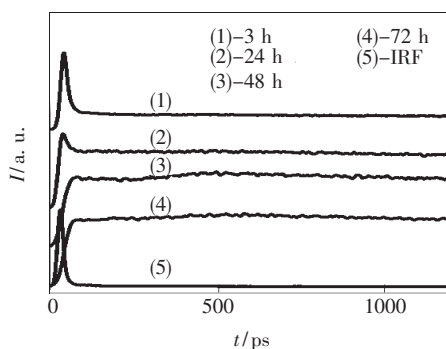


图 5 溶液 A ( pH ~ 10 ) 在配置不同时间后的 410 nm 峰光致发光衰减曲线,  $\lambda_{\text{ex}} = 320 \text{ nm}$ 。

Fig. 5 PL decay curves of solution A ( pH ~ 10 ,  $\lambda_{\text{em}} = 410 \text{ nm}$  ) at different times ( marked in the figure ) after preparation of the solutions ,  $\lambda_{\text{ex}} = 320 \text{ nm}$  .

本身的发光信号。我们利用以下公式拟合数据:

$$I_{\lambda} = I_{\lambda}^s \times \frac{A_2 \tau_2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2}, \quad (2)$$

其中  $I_{\lambda}^s$  为中间体本身的稳态发光光谱,  $I_{\lambda}^s$  为在对

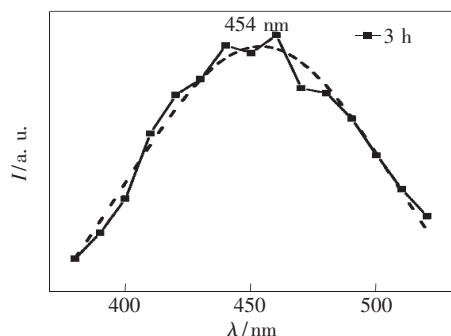


图6 洛伦兹拟合重构的中间体稳态发射光谱(监测时刻为溶液A配置完3h后)

Fig.6 The Lorentz fitting of the steady-state PL of the authentic emitter after preparation of the solution A for 3 h

应波长处,溶液的稳态发光光谱,  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  为在该波长处所测得的双指数寿命值( $\tau_1$  为长寿命,  $\tau_2$  为短寿命),  $A_1$ ,  $A_2$  是寿命对应的幅值。我们每隔 10 nm 就拟合一个  $I_{\lambda}$  的值,并通过洛伦兹拟合,模拟了溶液A配置3h后中间体本身的稳态发光光谱,拟合结果峰位位于454 nm(如图6所示),这与文献中报道的中间体化学发光峰位在460 nm左右吻合较好。

## 4 结 论

通过对AMPPD化学发光中间体的碱性水溶液稳态光谱和时间分辨光谱的测量和计算,报道了从不断水解的AMPPD中间体水溶液中,重构出中间体的光致发光光谱的方法。并发现发光中间体光致发光光谱峰位能与其化学发光峰位在实验误差范围内能较好吻合。

## 参 考 文 献:

- [1] Adam W, Kazakov D V, Kazakov V P. Singlet-oxygen chemiluminescence in peroxide reactions [J]. *Chem. Rev.*, 2005, **105**(9): 3371-3387.
- [2] Adam W, Bronstein I, Edwards B, et al. Electron exchange luminescence of spiroadamantane-substituted dioxetanes triggered by alkaline phosphatase. Kinetics and elucidation of pH effects [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**(43): 10400-10407.
- [3] Adam W, Bronstein I, Trofimov A V. Solvatochromic effects on the electron exchange chemiluminescence (CIEEL) of spiroadamantyl-substituted dioxetanes and the fluorescence of relevant oxyanions [J]. *J. Phys. Chem. A*, 1998, **102**(28): 5406-5414.
- [4] Adam W, Matsumoto M, Trofimov A V. Hydrogen-bonding effects on the fluorescence versus electron-transfer-initiated chemiluminescence spectra of the m-oxybenzoate ion derived from a bicyclic dioxetane [J]. *J. Org. Chem.*, 2000, **65**(7): 2078-2082.
- [5] Matsumoto M, Sakuma T, Watanabe N. Synthesis of bicyclic dioxetanes bearing a 3-hydroxy-4-isoxazolylphenyl moiety: new CIEEL-active dioxetanes emitting light with remarkable high-efficiency in aqueous medium [J]. *Tetrahedron Lett.*, 2002, **43**(49): 8955-8958.
- [6] Watanabe N, Matsumoto Y, Matsumoto M. Base-induced decomposition of dioxetanes bearing a 3-hydroxyphenyl moiety substituted with a proton-donating group at the 4-position: effect of intramolecular hydrogen bonding on decomposition rate and chemiluminescence efficiency [J]. *Tetrahedron Lett.*, 2005, **46**(29): 4871-4874.
- [7] Matsumoto M, Mizoguchi Y, Motoyama T, et al. Base-induced chemiluminescence of 5-tert-butyl-1-(4-hydroxybenz[d]oxazol-6-yl)-4,4-dimethyl-2,6,7-trioxabicyclo[3.2.0]heptanes: chemiluminescence-chemiexcitation profile in aqueous medium [J]. *Tetrahedron Lett.*, 2001, **42**(50): 8869-8872.
- [8] Zhang Y L, Jing P T, Zeng Q H, et al. Photoluminescence quenching of CdSe core/shell quantum dots by hole transporting materials [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**(5): 1886-1890.
- [9] Hirano T, Gomi Y, Takahashi T, et al. Chemiluminescence of coelenterazine analogs-structures of emitting species [J]. *Tetrahedron Lett.*, 1992, **33**(39): 5771-5774.

## The Mechanism Study on Chemiluminescence in AMPPD with Photoluminescence of Its Authentic Emitter

TU Lang-ping<sup>1,2</sup>, KONG Xiang-gui<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Excited-State Processes, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China;

2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

**Abstract:** In order to design more effective chemiluminescent systems in aqueous solution, it is essential to get a complete image of the luminescent dynamic process. In this work, taking AMPPD molecule as an example, the photoluminescence of the AMPPD authentic emitter—methyl m-oxybenzoate anion in aqueous solvent was systematically studied. By measuring the steady-state and time-resolved spectra, and <sup>1</sup>H NMR signal of the authentic emitter solution, the photoluminescence spectrum of the authentic emitter was successfully extracted out. And the result revealed that the photoluminescence spectrum peak of the authentic emitter is coincided with that of its chemiluminescence spectrum within the error range. These results make the meaning on chemiluminescence dynamics of AMPPD more clear, and further will facilitate the design of more effective chemically initiated electron exchange luminescence (CIEEL) systems.

**Key words:** AMPPD; chemiluminescence; hydrogen-bonding effect

**CLC number:** O482.31

**PACS:** 78.55.Kz

**PACC:** 3250F; 7855

**Document code:** A

Received date: 2009-12-03

### 《发光学报》编委会召开在长编委会议

《发光学报》编委会于2010年4月29日,在长春召开了在长春的编委会议。会议由主编申德振研究员主持,名誉主编范希武研究员、信息中心主任刘文武、编辑部相关人员以及中国物理学会发光分会的相关人员参加了会议。申德振主编对编辑部工作人员的工作给予肯定,同时宣布了《发光学报》正式成为EI源期刊的消息,并向各位编委对《发光学报》的帮助和支持表示感谢。

会议听取了常务副主编张继森对《发光学报》近年来的工作,包括:稿源、来稿处理、刊登发表论文等情况;主要评价指标的统计数据;对外交流及被EI收录等情况所做的总结报告。报告全面概括了《发光学报》在编委会、所领导、信息中心主任的指导、帮助、支持下,学报所取得的成绩、今后的设想、发展方向和存在的问题,提出了今后工作的重点和努力方向。

与会的各位编委在讨论中,对《发光学报》所取得的成绩给予充分的肯定。对《发光学报》的今后工作提出了很多具体建设性的意见。特别就如何进一步加快出版速度、缩短出版周期、出版网络化等问题,给出了良好的建议和可行方案。编委们鼓励编辑部要在已取得的成绩基础上,进一步提高学术质量和出版质量,加强与广大作者和读者的联系。真正做到促进学科的发展和学术交流,发挥传播和纽带的作用。

编辑部的工作人员表示,今后在编委会的指导下,为完成编委会提出的各项目标和任务,进一步努力工作,使发光学会的学术刊物《发光学报》取得更大的成绩。

《发光学报》编辑部