

研究简报

竞争吸收在含金属稳定剂的猝灭机理中的作用*

姜永才 吴世康

(中国科学院感光化学研究所)

含重金属原子的光稳定剂的稳定效果常和其光猝灭能力相联系。钱钦文等指出^[1], Ni, Cr, Yb 及 Eu 的螯合物能猝灭二乙酮的三重态。Briggs 等^[2]发现, 镍的一系列不同配位体的螯合物可以强烈的猝灭蒽的三重态。有些报告还指出^[3], 许多不同配位体的金属螯合物是二苯酮激发态的最佳猝灭剂。但也存在一些相反的结果, 如 Carlsson 等^[4]未观测到硫代苯酚镍络合物能够猝灭酮的三重态, 然而它能够抑制酮敏化引发的光氧化反应。

本工作研究了两种商品金属络合物的荧光猝灭能力, 提出不同的看法。这两种光稳定剂是美国氰胺公司产品, 结构如下:

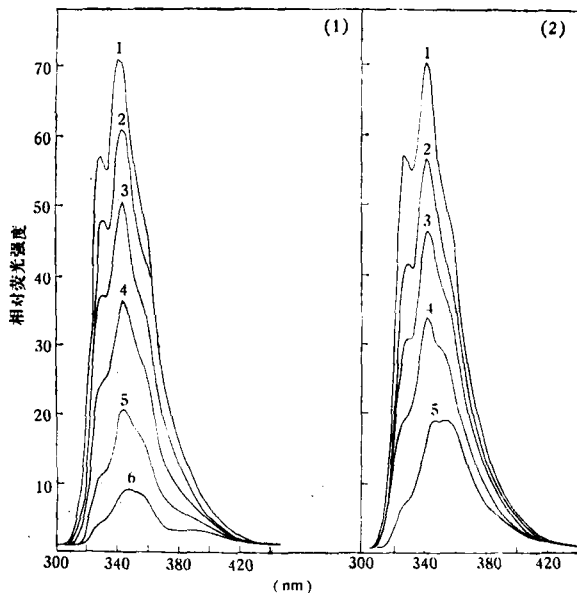


图1. UV-1084 与 UV-2548 对于对-三联苯荧光的猝灭激发波长 280nm. 对-三联苯环己烷溶液浓度 $5 \times 10^{-5} M$

- (1) (UV-2548): 1, 0; 2, $6.9 \times 10^{-5} M$; 3, $1.5 \times 10^{-4} M$; 4, $3.0 \times 10^{-4} M$; 5, $6.9 \times 10^{-4} M$; 6, $1.4 \times 10^{-3} M$
 (2) (UV-1084): 1, 0; 2, $3.5 \times 10^{-5} M$; 3, $7 \times 10^{-5} M$; 4, $1.4 \times 10^{-4} M$; 5, $2.8 \times 10^{-4} M$

峰,因此我们除用 320nm 对蒽激发外,还用了 375nm 的光激发,考察荧光猝灭情况。有趣的是当用 375nm 对蒽进行激发时,UV-2548 对蒽荧光的猝灭能力大为减弱(图 4),而 UV-1084 完全无猝灭能力。这个现象我们这样解释: 从图 5 的两种光稳定剂的吸收光谱

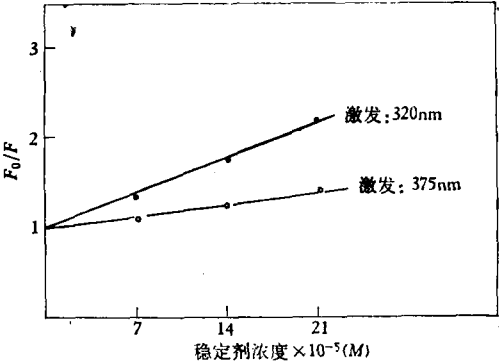


图 4 UV-2548 在不同激发波长下对蒽荧光猝灭的 Stern-Volmer 图。

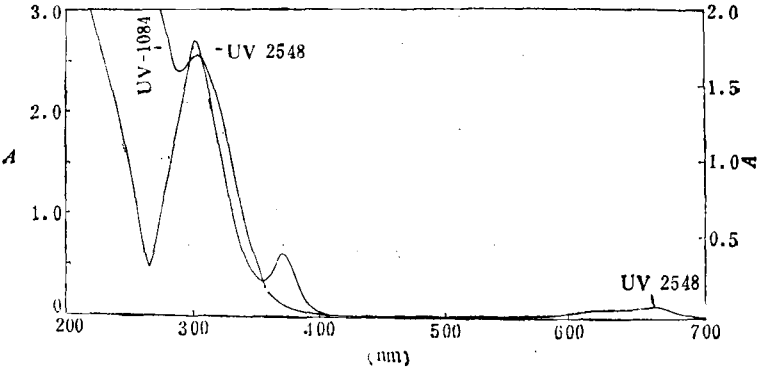
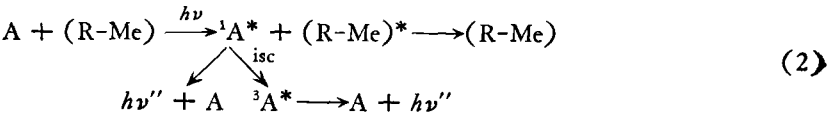
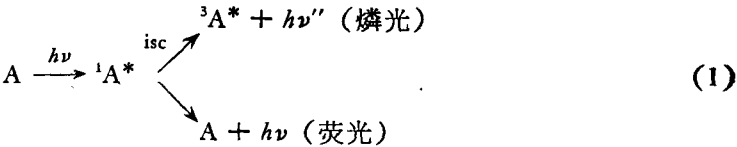


图 5 光稳定剂的吸收光谱
 $C = 4.6 \times 10^{-4} M$

谱可以看出,对波长 280nm 的克分子消光系数 UV-1084 和 UV-2548 分别为 6.0×10^{-3} 和 1.9×10^{-3} ,但在 375nm 处,UV-2548 的吸收很小,而 UV-1084 没有吸收。说明这两种光稳定剂对荧光的猝灭并非由能量转移和电荷转移所致,而是通过对入射光的竞争吸收结果。因此,激发波长改变时,引起对荧光猝灭能力的改变。这可用下式表示



无金属光稳定剂存在时,发光体 A 被激发后可以通过荧光或磷光回到基态,当有金属稳定剂 (R-Me) 存在时,就会部分地吸收激发光,相对减少了发光体对这一波长光的吸收,使发光体的荧光或磷光减弱。因此我们认为,这种竞争吸收对荧光的猝灭起重要作用(关于对磷光的猝灭有待今后考察)。

关于被金属稳定剂所吸收的辐射去向是尚未解决的问题。从实验得知处于 D 组元素中间部分的一些金属有机化合物不发射荧光或磷光^[1],但可以将吸收的光能有效的去活,其原因有待进一步研究。

参 考 文 献

- [1] Chien, J. C. W., Jabloner, H., *J. Polym. Sci.*, A1, 1968, 6, 393.
- [2] Briggs, B. J., Mekellor, J. F., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1968, 12, 1825.
- [3] Hammond G. S., Foss, R. P., *J. Phys. Chem.*, 1964,, 68, 3739.
- [4] Carlson. D. J., Sproule, D. E., Wiles, D. M., *Macromolecules*, 1972, 5, 659.
- [5] Smith, K. M., *Porphyrins and Metallo Porphyrins*, 1975, p671.

A STUDY ON THE COMPETITION ABSORPTION EFFECT OF METALLO-CONTAINING STABILIZERS IN THE FLUORESCENCE QUENCHING MECHANISM

Jiang Yongcai and Wu Shihkang

(Institute of Photographic Chemistry Academia Sinica)

ABSTRACT

Photostabilization effect of two metallo-containing compounds have been studied in this note.

Both cobalt and nickel containing stabilizers can quench the fluorescence of terphenyl and anthracene in suitable wave-length. But in another excited wave-length of aromatic compound, where the absorption intensity of stabilizer can be negligible, the quenching effect of stabilizers disappear. These results indicate that, the fluorescence quenching occurred is owing to the absorption competition between aromatic compound and metallo-containing stabilizers.