

超分子体系中分子内扭转电荷转移*

—— β -环糊精对对二甲基胺基苯甲醛 TICT 过程的微环境效应

江云宝 黄贤智

(厦门大学化学系, 厦门 361005)

摘 要

用荧光光谱法研究了 β -环糊精(β -CD) 对对二甲基胺基苯甲醛(DMABA) 的分子内扭转电荷转移(TICT) 的微环境效应. 在纯水及 β -CD 水溶液中均观察到了 DMABA 的 TICT 的典型的双重荧光发射, β -CD 对 DMABA 的 TICT 荧光性质有显著影响. 实验还观察到 TICT 荧光带与正常荧光带强度比与 DMABA 浓度有线性关系, β -CD 的引入使该线性斜率提高. 结合吸收光谱结果讨论了 DMABA 的 TICT 激发态性质, DMABA 与 β -CD 的作用方式和 β -CD 微环境效应的本质特征.

关键词 TICT、微环境效应、 β -环糊精、对二甲基胺基苯甲醛

分子内扭转电荷转移(Twisted Intramolecular Charge Transfer, TICT) 具有特殊的光物理和光化学行为以及在光合作用模拟和分子器件等特种材料研究方面有着广泛的前景, 是当前凝聚态光化学研究中的前沿课题之一^[1-4]. 激发态涉及 TICT 过程的荧光体一般具有典型的双重荧光发射, 其中短波长处荧光带(b 带) 为正常荧光带, 长波长处荧光带(a 带) 为 TICT 荧光带. 由于 TICT 激发态涉及一个完整的电荷转移, 有较高的偶极矩, 其荧光光谱体现出极大的溶剂敏感性, 适于作为一种荧光探针性质. 由 Lehn^[5] 提出的超分子化学体系中主体与客体间借非化学键合力而结合, 主体对客体的性质有很高的识别能力, 是化学模拟生物的一个富于挑战性的领域. 显然研究超分子体系中的 TICT 性质是一个新颖的课题. 本文将报道超分子化学中的主体之一—— β -环糊精(β -CD) 对对二甲基胺基苯甲醛(DMABA) 的 TICT 性质的微环境效应, 以荧光光谱和吸收光谱为手段, 旨在阐明主客体间的作用方式及其对 TICT 过程的影响途径.

1992-02-13 收稿, 1992-07-23 收修改稿.

* 福建省自然科学基金资助课题.

1 实 验

1.1 试 剂

DMABA 为上海试剂三厂 AR 产品, 经去离子水在其熔点下重结晶两次. β -CD 购自苏州味精厂, 用前经去离子水两次重结晶. 苾为 Aldrich 产品. 葡萄糖和氯化钠上海试剂一厂 AR 试剂, 甘油、乙二醇二甲醚(DME, 经重蒸)和十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB)为该厂 CP 试剂. 氟硼酸四正丁基铵由四正丁基氯化铵与 NaBF_4 水溶液室温混合制备, 所得固体经去离子水洗至 AgNO_3 (0.1mol/L) 检测无 Cl^- 存在, 干燥备用. 所用水为两次去离子水, 电导率低于 $1\mu\text{s}/\text{cm}$.

1.2 仪 器

日立 650-10S 荧光光谱仪及其偏振附件. 总荧光强度由图谱称重法获得, 荧光偏振度测量经 G 因子校正. 拜克曼 DU-8B 紫外-可见吸收光谱仪, 1cm 液池. DDS-11A 型电导率仪(上海雷磁仪器厂).

2 结 果 与 讨 论

2.1 β -CD 水溶液中 DMABA 的荧光光谱性质和 DMABA- β -CD 包络物的形成

图 1 和图 2 分别为 DMABA 在 β -CD 水溶液中的荧光光谱和有关荧光性质与 β -CD 浓度的关系曲线. 在纯水及 β -CD 水溶液中均可观察到 DMABA 的 TICT 的典型的双重荧光发射, β -CD 显著地影响 DMABA 的荧光光谱. 首先, β -CD 使 DMABA 的总荧光强度提高, 意味

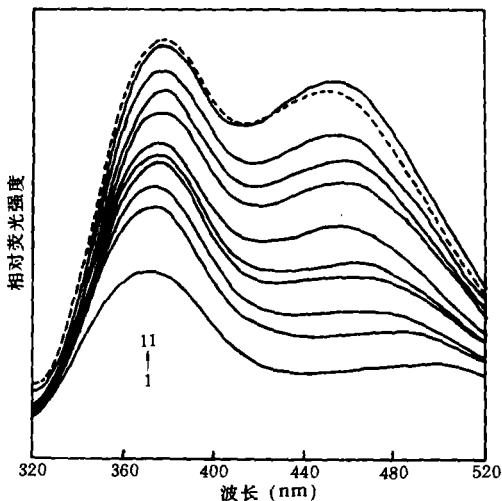


图 1 β -CD 水溶液中 DMABA 的荧光光谱
激发波长为 280nm, DMABA 浓度为 $2.5 \times 10^{-5} \text{mol/L}$, β -CD 浓度分别为: 1—0, 2—0.1, 3—0.2, 4—0.3, 5—0.4, 6—0.6, 7—0.8, 8—1.0, 9—1.3, 10—2.5, 11— $3.0 \times 10^{-3} \text{mol/L}$

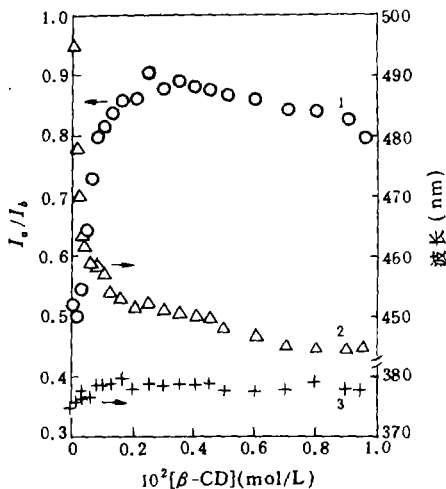


图 2 DMABA 荧光光谱的 I_a/I_b (O), a 带波长 (Δ) 和 b 带波长 (+) 与 β -CD 浓度的关系曲线

着 β -CD 的存在保护了 DMABA 的激发态. 以 a 带强度与 b 带强度之比 I_a/I_b 表示 TICT 激发态相对布居, 图 2 曲线 1 表明 β -CD 浓度在 $0-2.5 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ 之间尤其是低于 $6 \times 10^{-4} \text{mol/L}$

时 I_a/I_b 随 β -CD 浓度急剧增大, 即 β -CD 促进了 TICT 激发态的形成; 当 β -CD 浓度高于 $2.5 \times 10^3 \text{ mol/L}$ 时, 该比值缓慢减小直至所研究的 β -CD 的最高浓度 $1.35 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$, 但均较在纯水中的相应值高, 意味着此时 β -CD 仍有利于 TICT 激发态的形成, 但作用机制发生了变化. 与此同时 a 带和 b 带的峰位置也发生了相应的变化, 在 I_a/I_b 上升段, a 带显著蓝移而 b 带则略红移; 在 I_a/I_b 下降段, a 带蓝移减缓而 b 带基本不动, 说明在 β -CD 水溶液中 DMABA 处于一非极性微环境中, 因 TICT 态相对于基态有更高的偶极矩, 同时也说明 DMABA 在基态即有电荷转移^[6](这在吸收光谱中亦有反映, 下文详述), 对应 b 带的激发态偶极矩低于基态, 并且从图 2 中有关参数随 β -CD 浓度变化的敏感度可以认为 β -CD 对 DMABA 的 TICT 过程的影响机制可能从 β -CD 浓度为 $6 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 时就开始变化, 即 $6 \times 10^{-4} - 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 是 β -CD 作用机制变化之过渡区. 尽管 β -CD 具有一非极性空腔, 但同时也是一个富含羟基的寡聚葡萄糖, 为考察上述效应是否系由 β -CD 引入导致溶液性质变化引起, 研究了 β -CD 的单体分子葡萄糖(一个 β -CD 分子含有七个葡萄糖分子)水溶液中 DMABA 的荧光性质, 结果表明葡萄糖浓度在 $0 - 0.09 \text{ mol/L}$ 之间 DMABA 的总荧光强度, a 带和 b 带位置以及 I_a/I_b (0.500 ± 0.010) 均基本未变, 说明 β -CD 水溶液中 DMABA 的荧光性质的变化系由 β -CD 空腔的微环境效应引起, 即 DMABA 与 β -CD 形成了包络物而处于 β -CD 的非极性空腔中. NaCl 的盐效应也说明了包络物的形成. 图 3 表明尽管在水溶液中, DMABA 的 I_a/I_b 随 NaCl 浓度增大而减小, 但在 $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ β -CD 水溶液中, DMABA 的 I_a/I_b 随 NaCl 浓度的变化曲线的形状类似于图 2 中的曲线 1, 表明在 β -CD 水溶液中 DMABA 至少被部分隔离于 NaCl 分子, 并且 NaCl 的引入表观上相当于 β -CD 浓度的提高, 也就是 NaCl 的引入促进了 β -CD 水溶液中包络物的形成^[7]. 特别有意义的是 DMABA 进入 β -CD 的疏水性空腔后促进了其 TICT 激发态的形成, 即非极性环境有利于 DMABA 的 TICT 态的形成, 这与对二甲氨基苯甲腈(DMABN)和某些香豆素在有机溶剂^[1]和环糊精介质^[8]中的 TICT 行为不同. 一般地, 决定 TICT 态相对布居的因素有两方面: 其一, 增大介质极性使 TICT 态能量降低, 相应地从正常激发态向 TICT 激发态转变所需活化能亦将减小, 有利于 TICT 态的形成; 其二, 增大介质极性将使 TICT 态与其相应的三重态以及基态的能级差减小, 增大系间窜越和非辐射跃迁的速率, 因而不利于 TICT 激发态

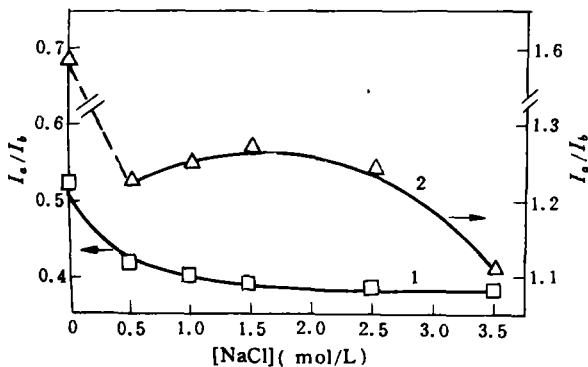


图3 DMABA 荧光光谱 I_a/I_b 的 NaCl 盐效应
[β -CD]: 1—0, 2— $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

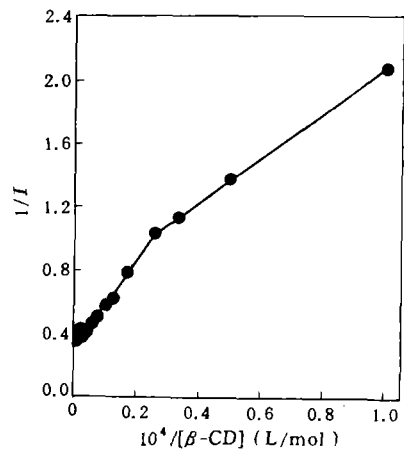


图4 DMABA/ β -CD 体系的双倒数图

的布居. 显然这两个因素是矛盾着的. 从实验结果不难结论决定 DMABA 的 TICT 态相对布居的主要因素是其与相应的三重态和基态的能级差, 活化能因素是次要的, 这可从 DMABA 激发态势能面变化^[1] 获得解释. 对于 DMABA, 该主导因素应是活化能方面的.

为了了解 β -CD 的作用本质, 进一步研究了 DMABA 的 β -CD 包络物的性质. “双倒数法”^[9] 是所有研究环糊精包络物性质的荧光光谱法中较为优越的一种, 它可同时揭示包络物的形成常数和其中主客体的化学计量比. 双倒数图(图 4) 表明, 在研究的 β -CD 浓度范围内, β -CD 与 DMABA 形成了 1:1 和 2:1 两种计量比的包络物: β -CD 浓度较低($0-4 \times 10^{-4}$ mol/L) 时形成 1:1 型包络物, 其形成常数为 4674 L/mol; β -CD 浓度高 ($>4 \times 10^{-4}$ mol/L) 时形成计量比为 2:1 的包络物, 形成常数为 1159 L²/mol². 包络物中主客体间化学计量比随 β -CD 浓度的变化与图 2 曲线 1 所示的 DMABA 的 I_a/I_b 随 β -CD 浓度的变化相应: 形成 1:1 包络物时 I_a/I_b 随 β -CD 浓度增大而增大, 形成 2:1 包络物 I_a/I_b 则随 β -CD 浓度增大而减小. 一般地处于 2:1 型包络物中的客体被更有效地屏蔽于极性体相, 其所处微环境极性将显著小于 1:1 型包络物中客体所感受的极性, 按照 DMABA 的 I_a/I_b 与极性的关系预计 2:1 型包络物的形成应引起 I_a/I_b 的进一步增大, 此与实验不符, 表明除 β -CD 的极性微环境效应外尚有其它因素制约着研究体系中 DMABA 的激发态 TICT 过程.

2.2 DMABA 荧光性质的浓度效应以及 TICT 荧光光谱与激基缔合物荧光光谱的分辨

环糊精的微环境效应包括极性效应和由此而产生的对客体的富集效应以及对客体分子的尺寸识别效应^[10]. 为此考察了 DMABA 荧光性质的浓度效应. 图 5 表明在水溶液中 DMABA 的 I_a/I_b 与浓度间存在线性关系, β -CD 的引入使直线的斜率增大, 表明 DMABA 的 TICT 态涉及双分子过程而 β -CD 的存在有利于该过程. 吸收光谱(图 6) 表明在研究的浓度域内吸光度与 DMABA 浓度严格遵守 Lambert-Beer 定律并且吸收光谱的形状未因浓度变化而变化, 因此 DMABA 在基态无分子间相互作用, 显然图 5 所示线性关系是激发态缔合而致, 这有两种

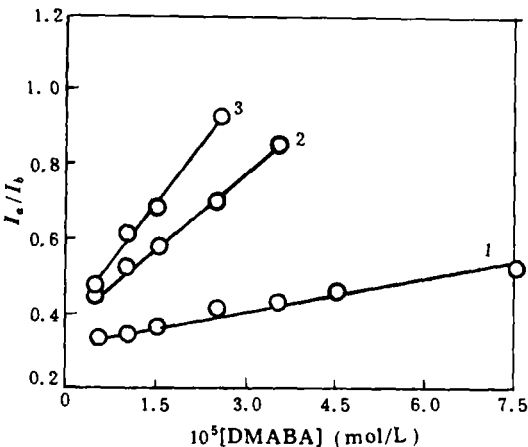


图 5 DMABA 荧光光谱的 I_a/I_b 与浓度的关系
 β -CD 浓度为: 1—0, 2— 1×10^{-3} ,
 3— 2×10^{-3} mol/L

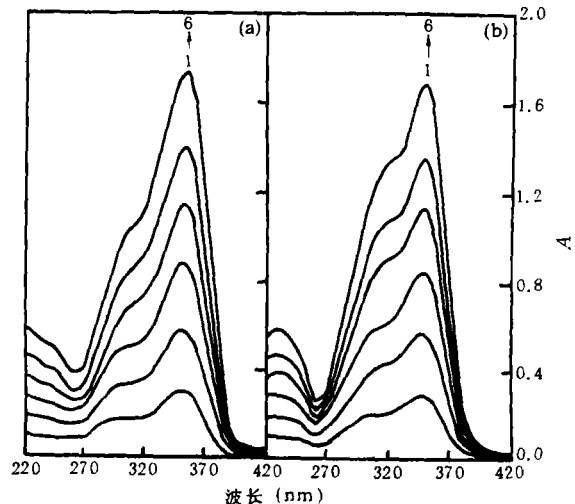


图 6 DMABA 的吸收光谱及 β -CD 的作用
 (a) β -CD 浓度为 0, (b) β -CD 浓度为 2.0×10^{-3} mol/L; DMABA 浓度为: 1— 1.5×10^{-5} , 2— 3.0×10^{-5} , 3— 4.5×10^{-5} , 4— 6.0×10^{-5} , 5— 7.5×10^{-5} , 6— 9.0×10^{-5} mol/L

可能,一是激基缔合物形成;另一是两个 TICT 激发态分子通过库仑作用而稳定的结合体的形成. 图 7 为 DMABA 在 β -CD 水溶液中的荧光激发光谱,可注意到对应荧光发射波长大于 400nm 和小于 400nm 的激发光谱不同,后者在约 270nm 处有一肩峰,这表明图 1 中长波长 (>400nm) 荧光带可能不是激基缔合物荧光带,但这不能作为最后的判据,因为对于基态具有不均匀性(heterogeneity)的情形该判据可能不成立. 因此需要提供进一步的实验事实以区别激基缔合物与 TICT 激发态. 本文作了较为详细的研究:(1)从激发态分子电荷分布考虑. 激基缔合物不涉及电荷转移,无电荷分离,其荧光波长应对溶剂极性不敏感,仔细比较常见的苝的激基缔合物荧光波长与溶剂极性的关系不难验证这一结论;但 TICT 激发态涉及到电荷分离,其荧光波长将体现出显著的溶剂极性敏感性. 因此图 2 曲线 2 所示长波长处荧光峰波长对溶剂极性的敏感性排除了激基缔合物形成的可能性;(2)荧光偏振发射光谱. 由于荧光偏振与发射波长无关,对于单一激发态的荧光体的偏振发射光谱将为一“平台”,而当具有多个激发态时可能有几个“平台”^[1]. 借此可以判断激发态的数目. 当然,对应“平台”的偏振度代表着各自激发态的偏振度. 设 β 为吸收与发射跃迁矩之间的夹角,则最大偏振度 P_0 为^[12]:

$$P_0 = 3 - \frac{10}{\cos^2\beta + 3}, \quad (1)$$

显然若不同激发态的转动扩散性质相近,则(1)式可以说明不同激发态的 β 角. 吸收或发射跃迁矩实际上反映了基态或激发态分子的电子云取向,据此可进一步分析激基缔合物或 TICT

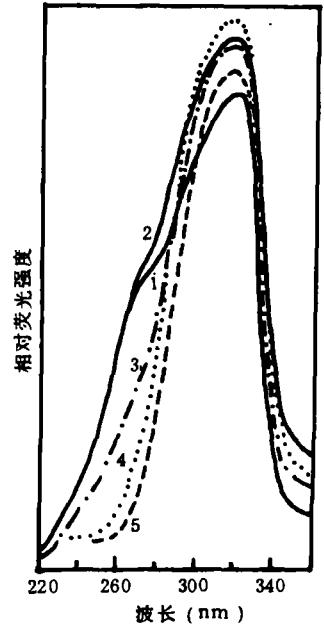


图 7 DMABA 的荧光激发光谱
发射波长: 1—360, 2—380,
3—400, 4—460, 5—480nm;
[β -CD]= 9.5×10^{-3} mol/L

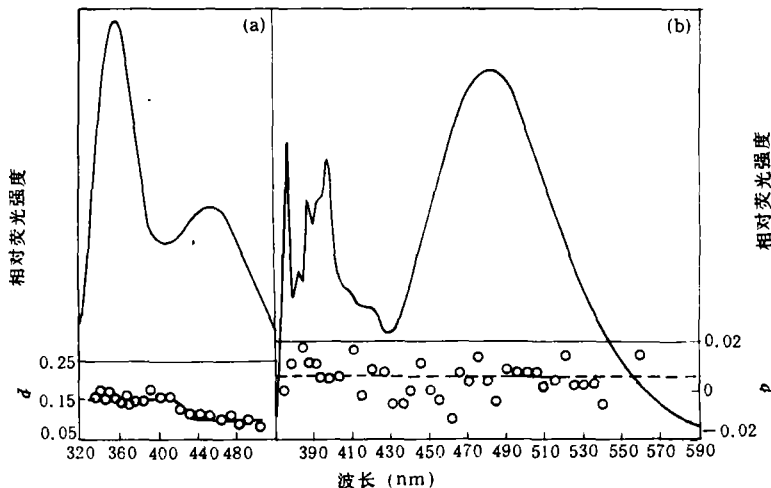


图 8 DMABA(a) 和 苝 (b) 在 CTMAB 胶束溶液中的荧光光谱(上)和荧光偏振发射光谱(下)
DMABA: 激发波长为 280nm, 浓度为 2.5×10^{-5} mol/L; 苝: 激发波长为 336nm, 浓度为 5×10^{-5} mol/L.
CTMAB 浓度为 3.0×10^{-3} mol/L

激发态形成两种情形的 β 角移. 首先考察 TICT 情形, 荧光体从基态到正常激发态(简称为 LE 态, 即 Localized Excited State), 将产生一 β 角移; 从 LE 态到 TICT 态, 由于荧光体中给电子基团相对分子平面旋转了 90° , 其电子云取向必然随着变化, 亦将产生一 β 角移. 显然 TICT 态的 β 角移大于 LE 态, 由(1)式可知, TICT 态的 p_0 将小于 LE 态的 p_0 . TICT 态与 LE 态的旋转扩散性质(体现为寿命与旋转相关体积之比)相近, TICT 态的荧光偏振度 p 亦将小于 LE 态的 p . 而在激基缔合物形成情形中, 从 LE 态到激基缔合物无进一步 β 角移, 因而它们的 p_0 相近, p 也可能相近或者因激基缔合物的旋转相关体积较 LE 态大得多而致其 p 亦较后者为大.

图 8 为 DMABA 和苝在 CTMAB 胶束溶液中的荧光光谱和荧光偏振发射光谱, 两者荧光光谱形状相似, 但荧光偏振发射光谱却有显著区别. DMABA 的荧光偏振发射光谱呈现两个平台, 长波长侧的平台对应的偏振度较短波长侧的小, 意味着 DMABA 的荧光光谱中的两个发射带对应两个激发态, 低能量激发态(发射长波长荧光)具有较大的 β 角移. 在 90%(V/V) 甘油·水介质中 DMABA 的荧光光谱和偏振发射光谱与在 CTMAB 胶束溶液中的相似, 表明介质的各向异性或各向同性与 DMABA 的偏振发射光谱性质不相关. 图 8(b) 是典型的苝的激基缔合物荧光光谱, 其偏振发射光谱中观察不到两个平台, 说明苝的 LE 态与激基缔合物有相同的偏振度, 抑或相近的 β 角移. 在前文^[13]中我们曾观察到十六烷基三苯基磷的激基缔合物较其 LE 态有更高的偏振度. 由上述理论分析和实验研究不难结论: DMABA 的长波长荧光系 TICT 激发态发射;

(3) 特殊盐效应. 氟硼酸四正丁基铵 ($n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$) 在一些有机溶剂(如 DME, CH_2Cl_2 等)中能促进电荷转移激发态的电荷完全分离, 如导致激基复合物荧光的猝灭, 已被用于判断某些光化学反应的中间态性质^[14]. TICT 过程涉及电荷分离, 若其激发态是单分子的, 那么在 $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ 存在下 TICT 过程将被促进, I_a/I_b 增大; 若激发态是两个单分子

TICT 激发态经库仑作用稳定的结合物, 因有效电荷较相应单分子激发态小, $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ 的存在将使结合平衡向单分子方向移动, 不利于双分子激发态, I_a/I_b 将减小. 另一方面, 激基缔合物形成不涉及电荷转移, $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ 的存在应无影响. 图 9 表明在 DME 中 DMABA 浓度在 $1-8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 之间其 I_a/I_b 与浓度有线性关系, 与在水中相似, 说明在 DME 中对应长波长荧光带的激发态亦涉及双分子过程; $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ 的引入使 I_a/I_b 减小, 说明该双分子过程非激基缔合物形成而是两个 TICT 激发态分子的结合. 图 9 曲线 3 与理论分析一致, $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ 不影响苝的激基缔合物的形成, 更映证了对 DMABA 的结论. 由于 DMABA 在 DME 和水中表现出类似的浓度效应, 可以认为上述结论同样可说明 DMABA

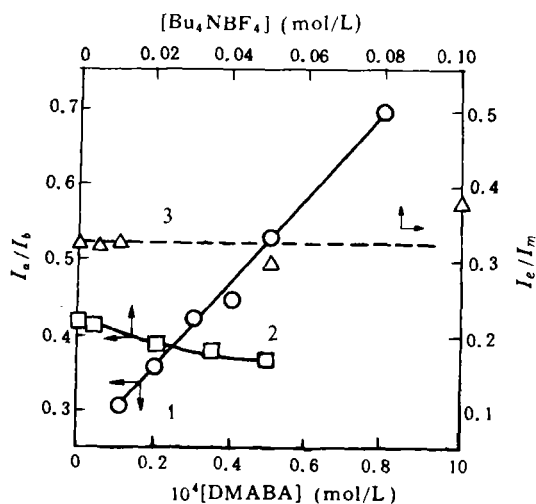


图 9 DME 中 DMABA 的 TICT 性质的浓度效应(○)及 $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ 对 DMABA 之 TICT 性质(□)和苝的激基缔合物形成(△)的影响

在水中的激发态过程, 即其 TICT 激发态为两个单分子 TICT 激发态通过分子间库仑作用而稳定的结合物, 类似于 $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ 在有机溶剂中簇集而形成的四极盐^[14a, b]. 容易理解这种激发

态结合在低极性介质中将更有利,图9曲线1的线性斜率高于图5曲线1即为实验依据,亦进一步支持了上述结论.

因此低浓度 β -CD促进DMABA的TICT激发态形成并使 I_a/I_0 对DMABA浓度直线斜率提高应是 β -CD的存在有利于两个DMABA单分子TICT激发态结合的结果,由于此时无主客体计量比为1:2的包络物形成,显然 β -CD的微环境效应不能纯粹由极性效应来说明.双倒数作图指出 β -CD浓度较低时主客体计量比为1:1,因此我们认为此时包络物的真正存在形式可能为2:2型包络物,这在萘- β -CD体系中已观察到^[9].由于结构上的便利加之两个DMABA分子均处在非极性环境中,单分子TICT激发态的二重结合将被促进,从而使 I_a/I_0 增大;当 β -CD浓度提高后,由于形成2:1型包络物,上述有利条件均被破坏而且客体被进一步隔离于体相,双分子TICT激发态不能形成,因此 I_a/I_0 减小.

2.3 β -CD对DMABA基态性质的影响

以上主要从主客体作用方式着眼考察了 β -CD的微环境效应,尚未涉及 β -CD对DMABA本身性质的影响从而进一步影响其TICT性质,分析比较DMABA在有无 β -CD存在时的吸收光谱和激发光谱将有助于阐明这种影响.从图6可看到,DMABA水溶液的吸收光谱有两个吸收峰,分别位于 ~ 310 和 355nm ,前者为 $\pi\pi^*$ 跃迁而后者为电荷转移跃迁^[9].引入 β -CD后,电荷转移吸收略有降低,而 $\pi\pi^*$ 跃迁吸收提高并且吸收光谱结构性增强,表明 β -CD使DMABA的基态平面性加强,扩展其共轭体系而有利于 $\pi\pi^*$ 跃迁.对应DMABA的短波长和长波长荧光峰的激发光谱的峰位置均主要位于 $\sim 310\text{nm}$ 处,而在 355nm 处无激发峰(图7),说明DMABA的TICT激发态不能由基态的电荷转移态激发得到而只能由 $\pi\pi^*$ 跃迁到LE态后经激发态过程而形成. β -CD使DMABA的 $\pi\pi^*$ 跃迁增强自然亦有利于其TICT激发态形成,而使DMABA的基态平面性加强也将有利于激发态的电荷转移,不致于因平面性差而影响电子流动性阻断电荷转移;同时从立体化学方面考虑也有利于2:2包络物的形成.

3 结 论

DMABA的TICT激发态系两个单分子TICT激发态的结合物,影响TICT激发态相对布居的主要因素是其与基态和相应三重态的能级差,在非极性环境中有利于TICT激发态的布居.

β -CD浓度较低时与DMABA形成2:2包络物从而在结构和非极性环境两方面有利于双分子TICT激发态的形成, I_a/I_0 增大; β -CD浓度较高时由于2:1包络物的形成不利于双分子TICT激发态的形成.从主客体作用方式这一角度阐述环糊精对TICT过程的影响尚未见报道.

β -CD使DMABA基态平面性加强, $\pi\pi^*$ 跃迁增强,有利于TICT激发态及2:2包络物的形成.

致谢 第一作者衷心感谢厦门大学化学系郭奇珍教授将其引入超分子化学领域以及中国科学院感光化学研究所佟振合研究员鼓励其在环糊精微环境效应方面的进一步探索.

参 考 文 献

- [1] Rettig, W., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1986, **25**: 971.
- [2] Herbich, J., Salgado, F. P., Rettschnick, R. P. H. *et al.*, *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**: 3491.
- [3] Vogel, M., Rettig, W., *J. Photochem. Photobiol.*, 1991, **61A**: 65.
- [4] 吴世康, 物理化学学报, 1991, **7**: 632.
- [5] Lehn, J. -M., *Science*, 1985, **227**: 849.
- [6] 封继康、高旭岭、李 君等, 高等学校化学学报, 1991, **12**: 819.
- [7] 江云宝、黄贤智、陈国珍, 化学学报, 1992, **50**: 157.
- [8] (a) Nag, A., Dutta, R., Chattopadhyay, N. *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, 1989, **157**: 83.
(b) Nag, A., Chakrabarty, T., Bhattacharyya, K., *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**: 4203.
- [9] Catena, G. C., Bright, F. V., *Anal. Chem.*, 1989, **61**: 905.
- [10] Bender, M. L., Komiyama, M., *Cyclodextrin Chemistry*, Springer-Verlag, New York, 1978.
- [11] 黄贤智、陈 胜, 分析化学, 1992, **20**: 300.
- [12] 罗哈吉·慕克吉, K.K. 著, 丁革非、孙万林、盛六四等译, 光化学基础, 科学出版社, 北京, 1991, 84.
- [13] 江云宝、许金钩、陈国珍, 中国科学 B 辑, 1991, (10): 1028.
- [14] (a) Goodson, B., Schuster, G. B., *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**: 7254; (b) 王向东、张宝文、曹 怡, 化学学报, 1990, **49**: 600; (c) Soltermann, A. T., Cosa, J. J., Previtali, C. M., *J. Photochem. Photobiol.*, 1991, **60A**: 111.
- [15] Hamai, S., *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**: 2595.
- [16] 刘日新、赵锡武、吴世康, 感光科学与光化学, 1991, **9**: 183.