

十六烷基三甲基氯化铵胶束中对二甲氨基苯甲酸的分子内扭转电荷转移*

江云宝

(厦门大学化学系、现代分析化学研究所, 厦门 361005)

关键词 分子内扭转电荷转移、对二甲氨基苯甲酸、胶束效应

分子内扭转电荷转移 (TICT) 是近年来凝聚态光化学领域的热点课题之一^[1]. 迄今的 TICT 研究主要集中于有机介质中, 并且观察到随着介质极性提高, 长波长处 TICT 荧光带 (a 带) 与短波长处正常荧光带 (b 带) 强度比 I_a/I_b 增大^[2]. 这种相关性在水溶液中或由有机溶剂向水过渡时是否依然成立尚无明确结论. 因此系统地研究水溶液中 TICT 性质并与有机介质中的比较对于发展和深化 TICT 理论和应用研究是必要的. 本文将报道对二甲氨基苯甲酸 (DMABOA) 在十六烷基三甲基氯化铵 (CTMAC) 胶束溶液中 TICT 性质的稳态荧光光谱学研究.

1 实验部分

DMABOA 按文献[3]方法合成, 并经 95% 乙醇重结晶两次. CTMAC (~ 25% 水溶液) 系 Fluka 产品, 其确切浓度由 AgNO_3 滴定得到. 二次去离子水.

荧光光谱在日立 650-10S 荧光光谱仪上获得, 激发波长为 280 nm, 激发和发射单色器狭缝分别为 6 和 4 nm, 光谱扫描速率为 120 nm/min. 相对荧光强度由图谱称重法得到. pH 在日本 TOA 公司 HM-20E 型 pH 计上测得. 全部实验在室温 ($21 \pm 1^\circ\text{C}$) 下进行.

2 结果与讨论

图 1 系 DMABOA 在 CTMAC 水溶液中的荧光光谱. 可观察到 TICT 典型的双重荧光发射, 并与 CTMAC 浓度密切相关. CTMAC 浓度低于 $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 时 DMABOA 的荧光光谱和 I_a/I_b (图 2) 基本未变, 说明此时 CTMAC 未引起水溶液性质的显著变化, CTMAC 分子以单体形式存在. CTMAC 浓度高于 $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 后, DMABOA 的荧光光谱发生明显变化. 首先 TICT 荧光带显著蓝移, CTMAC 浓度高于 $8.75 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 后恒定在 450 nm, 较纯水溶液中的 480 nm 蓝移了 30 nm, 说明 DMABOA 分子逐渐处于非极性微环境中; 与此同时正常荧光带亦略蓝移, 意味着 LE 态涉及分子内电荷转移, 但其极性较 TICT 态低得多. 显然在该浓度域内 CTMAC 分子已开始簇集直至形成胶束, 从而提供非极性微环境. 不难看出, TICT 荧光性质可资于标志水溶液中胶束的形成. 其次, TICT 荧光带与正常荧光带强度以及

1993-03-31 收稿, 1993-06-03 收修改稿.

* 福建省自然科学基金资助课题.

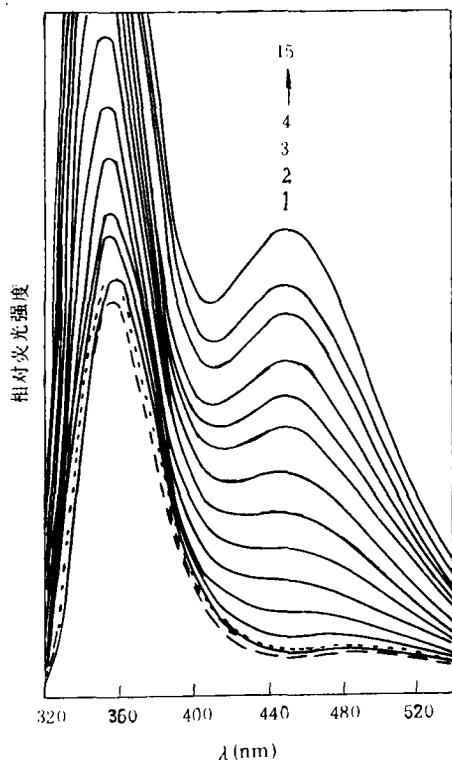


图 1 CTMAC 水溶液中 DMABOA 的荧光光谱
DMABOA 浓度为 2.5×10^{-5} mol/L, CTMAC 浓度从曲线 1 到 15 等间隔地从 0 递增至 1.75×10^{-3} mol/L

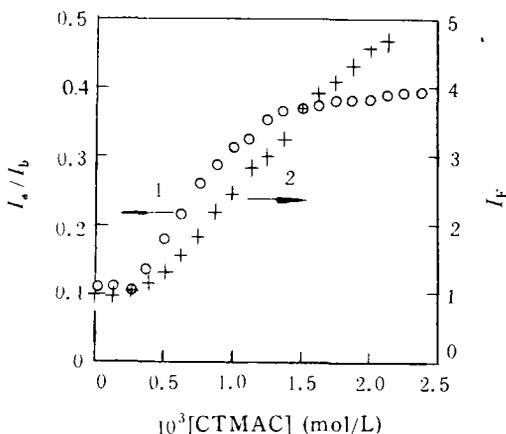


图 2 DMABOA 的 I_a/I_b (○) 和总荧光强度 I_T (+) 与 CTMAC 浓度的关系曲线

是决定性的, 我们认为这是由于相对于普通有机溶剂水的特别的高极性使得 TICT 态能量大幅度降低所致. 当水溶液的极性降低时, 上述能级差增大, TICT 态系间窜越和非辐射跃迁速

总荧光强度 I_T 逐渐增大, 同样可反映 CTMAC 的簇集体和胶束对 DMABOA 激发态的保护作用. 特别有意义的是, 此时 I_a/I_b 也随 CTMAC 浓度变化而变化 (图 2), 意味着 CTMAC 簇集体对 TICT 态和 LE 态的影响机制不同, 即除保护作用之外尚有其它因素存在. 从图 2 可看到, CTMAC 浓度在 $0 - 2.5 \times 10^{-4}$ mol/L 之间 I_a/I_b 基本恒定, 在 2.5×10^{-4} 与 1.38×10^{-3} mol/L 之间 I_a/I_b 急剧增大, 之后缓慢地线性递增, 整条 I_a/I_b 对 CTMAC 浓度曲线呈“S”型, 按胶束形成的“相态”模型^[4]处理由“突跃”中点得到 CTMAC 的临界胶束浓度 (cmc) 为 7.1×10^{-4} mol/L, 与经典的电导率法测得的结果 (8.8×10^{-4} mol/L) 基本相符, 说明利用 TICT 荧光体的 I_a/I_b 随表面活性剂浓度的变化测定 cmc 不失为一种新的光物理化学方法. 关联图 1 和图 2 我们注意到随着 DMABOA 的 TICT 荧光带的逐渐蓝移, 即 DMABOA 分子逐渐进入胶束的非极性内核, I_a/I_b 值增大, 这种相关性恰与有机溶剂中的相反. 胶束内核的渗水已被普遍承认^[5], 因此可将其视为某种“水溶液”. 所以上述结果似乎意味着水溶液中 I_a/I_b 与极性的相关性与在有机溶剂中的相反, 即极性越低 I_a/I_b 值越高; 或者, 由有机溶剂向水过渡时 I_a/I_b 与极性的相关性不连续. 由 TICT 荧光体的激发态光物理过程可知, 随着介质极性提高, 因 TICT 态极性高于 LE 态, 二者的平衡将向 TICT 态方向移动, I_b 减小而 I_a 增大, I_a/I_b 增大; 同时由于 TICT 态的高极性其能量降低, 与其下方的三重态和基态的能级差减小, 从而导致系间窜越和非辐射跃迁速率增大, I_a/I_b 减小. 显然两个方面是矛盾着的, 净结果应由矛盾的主要方面决定. 有机介质中 I_a/I_b 随极性增大而增大, 意味着 LE 态与 TICT 态的平衡是控制因素, 这已由热力学研究所指明^[6]. 在水溶液中显然能级差因素

率减小, TICT 态荧光量子产率提高, I_a/I_b 增大并使总量子产率提高, 这正是图 2 所示实验结果所指明. 无疑, 当上述矛盾的两方面势均力敌时, 将出现 I_a/I_b 随着极性的变化出现反转的情形. LE 态向 TICT 态变化所需活化能较高的对二甲氨基苯甲腈^[2] 在 β -环糊精水溶液中的情形^[7] 可能即属此类.

值得注意的是, CTMAC 胶束形成后 I_a/I_b 仍然线性地随 CTMAC 浓度增大(图 2), 意味着 TICT 形成与 TICT 荧光体浓度相关. 为此研究了固定浓度 CTMAC 胶束溶液中, DMABOA 的 I_a/I_b 与其浓度的关系, 结果见图 3. 由图 3 可见, 在纯水中 DMABOA 的 I_a/I_b 与其浓度无

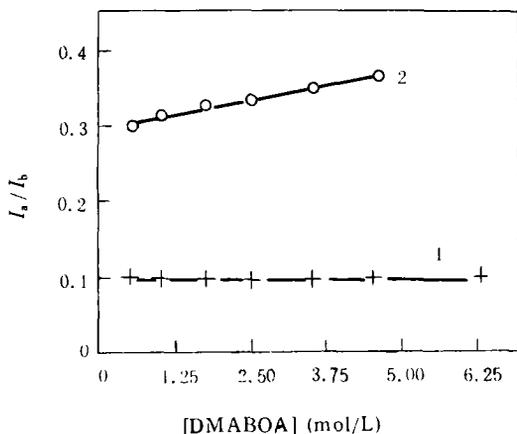


图 3 DMABOA 的 I_a/I_b 随其浓度的变化
CTMAC 浓度为 0(+); 1.25×10^{-3} mol/L(O)

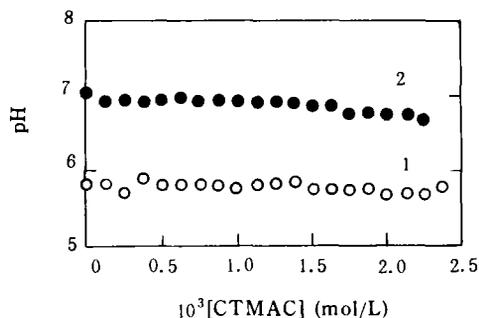


图 4 CTMAC 水溶液的 pH
DMABOA 浓度为 0(●); 2.5×10^{-5} mol/L(O)

关; 而在胶束溶液中 I_a/I_b 却与 DMABOA 浓度间存在线性关系, 说明 TICT 过程与浓度相关, 涉及分子间相互作用, 而且胶束的非极性环境是导致这种相关性所必需的. 我们曾报道¹⁾ DMABOA 是以阴离子形式进入 CTMAB(十六烷基三甲基溴化铵)胶束中的, 并且胶束形成以后 I_a/I_b 与 CTMAB 浓度无关. 因此可以认为在 CTMAC 胶束中 DMABOA 的 I_a/I_b 与其浓度相关应系来源于其中性形体, 或者, DMABOA 分子至少部分以中性体进入 CTMAC 胶束. 图 4 所示结果证实了这一推论. 该图表明在有或无 DMABOA 存在时 pH 对 CTMAC 浓度曲线几乎平行, 即 CTMAC 的自由分子和胶束不影响 DMABOA 的酸碱平衡, 故可知增溶到 CTMAC 胶束中的 DMABOA 有中性体形式存在. 羧酸在非极性溶剂(如 CCl_4 , CHCl_3)中的分子间氢键缔合已被广泛注意到^[8], 加之荷电的 DMABOA 阴离子在 CTMAB 胶束中的 TICT 与自身浓度无关, 我们推测 DMABOA 中性体在 CTMAC 胶束中 TICT 的浓度相关性可能系基态缔合所致^[9]. 另外, CTMAC 与 CTMAB 胶束结构的差别主要体现在界面双电层性质上, 但却引起 DMABOA 的 TICT 性质的明显的不同变化, 似意味着胶束界面双电层性质对增溶于其中的分子的 TICT 性质产生影响. 考虑到 TICT 过程涉及电荷转移, 受到电场性质的影响是可以理解的. 这些尚待进一步深入研究.

致谢 CTMAC 的确切浓度由郭祥群博士帮助测定, 特此致谢.

1) 江云宝, 国家教委高校优秀年轻专家科技研讨会论文集, 北京, 1992.

参 考 文 献

- [1] 吴世康,物理化学学报,1991,7:632.
- [2] Rettig, W., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1986, 25: 971.
- [3] Kuznetsova, T. I., *Metody Poluch. Khim. Reakt. Prep.*, 1970, (22): 78. *Chem. Abstr.*, 1972, 77: 5110k.
- [4] 赵国玺著,表面活性剂物理化学,北京大学出版社,北京,1984.
- [5] Fendler, J. H., *Membrane Mimetic Chemistry*, JohnWiley & Sons, New York, 1982, 21.
- [6] Leinhos, U., Kühnle, W., Zachariasse, K. A., *J. Phys. Chem.*, 1991, 95: 2013.
- [7] Nag, A., Dutta, R., Chattopadhyay, N. *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, 1989, 157: 83.
- [8] Takasuka, M., Ezumi, K., Yamakawa, M., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1992, 29.
- [9] Reville, J. A. T., Brown, R. G., *Chem. Phys. Lett.*, 1992, 188: 433.