

离子型胶束中分子内扭转电荷转移的盐效应^①

江云宝 王秀娟

(厦门大学化学系, 现代分析化学研究所, 厦门, 361005)

分子内扭转电荷转移 (TICT) 是目前凝聚态光化学领域中的前沿课题之一, 这是因为 TICT 除具有特别的光物理化学性质外, 在光合作用模拟以及非线性光学材料的研究中亦具诱人的前景. 胶束被认为是一种膜模拟体系, 因此研究胶束中的 TICT 不仅可在更近层次上模拟叶绿体光合作用的原初过程, 而且对于研究其它有序组织体中的 TICT 和利用 TICT 特殊的光物理化学性质了解有序组织体的结构特征也将具有启发意义. 本文报道利用稳态荧光光谱法和电导率法研究十六烷基三甲基溴化铵 (CTMAB) 胶束中对二甲氨基苯甲酸 (DMABOA) TICT 的盐效应, 旨在阐明胶束界面双电层性质对 TICT 的影响以及影响的途径.

DMABOA 在 CTMAB 胶束中的荧光光谱呈现典型的 TICT 双重发射带, 即长波长 TICT 带 (a 带) 与短波长正常荧光带 (b 带). 引入无机盐 (KF, KCl, KBr, K_2SO_4 , KNO_3 , SDS) 不影响 a 带和 b 带位置, 但强度降低且 a 带强度降低更为明显, 两带强度比 I_a/I_b 随盐浓度线性减小, 以该直线斜率的绝对值 $|k|$ 表示盐效应大小, 显然 $|k|$ 越大, 盐效应越强烈, 在水溶液中相同浓度无机盐未引起 DMABOA 荧光光谱变化, 说明胶束是实现盐效应的“中介体”.

在所研究盐浓度范围内 ($0\sim 0.01$ mol/L), 溶液电导率与盐浓度成线性关系, 引入 1.5×10^{-3} mol/L CTMAB 溶液后, 线性关系依然存在, 但斜率减小, 说明盐与 CTMAB 胶束发生相互作用, 显然作用越强烈斜率减小越多, 引入 CTMAB 胶束前后的斜率比 k_1/k_2 越大. 有意思的是, 无机盐与 CTMAB 胶束作用越强烈, 对胶束中 DMABOA 的 TICT 的盐效应也越强烈 (表 1).

表 1 几种无机盐的 $|k|$ 和 k_1/k_2

无机盐	KF	KCl	KBr	K_2SO_4	KNO_3	SDS
$ k $	1.068	2.128	6.604	7.731	10.227	129.041
k_1/k_2	1.005	1.056	1.080	1.083	1.086	1.444

* 该值已对电荷数进行校正, 即将真正的斜率除以 2

CTMAB 胶束形成后 DMABOA 的 I_a/I_b 不再随 CTMAB 浓度变化, 即胶束浓度的变化不影响 DMABOA 的 I_a/I_b , 因此盐效应系由于胶束的反离子结合而改变胶束双电层性质所致. 反离子结合使胶束界面净电荷减少, 增溶于胶束中的分子所感受到的界面电场减弱. 荧光偏振实验表明无机盐的引入未改变 CTMAB 胶束中 DMABOA 分子取向

①福建省自然科学基金资助课题

和跃迁矩方向,故荧光强度受电场强度影响主要由激发态与基态极矩差。TICT态和正常激发态(LE态)偶极矩均高于基态且TICT态偶极矩远高于LE态,因此a带强度随胶束界面电场强度降低较b带快, I_a/I_b 减小;同样浓度无机盐与胶束作用越强,胶束界面电场强度越低, I_a/I_b 越小,或 I_a/I_b 对盐浓度的变化速率越高,这正是实验结果所指示的,说明CTMAB胶束中DMABOA的TICT的盐效应是通过反离子结合作用而改变胶束界面双电层的电场性质实现的。

固定波长同步荧光法同时分析 2, 2'-二羟基联苯和 4-羟基联苯^①

李耀群 葛丹东

(厦门大学化学系,现代分析化学研究所,厦门,361005)

羟基联苯类的分析,通常需经繁琐的前处理步骤,目前大多采用高效液相色谱分离配合分光或荧光检测的方法。本文采用一种荧光分析新技术——固定波长同步荧光分析法,研究了2, 2'-二羟基联苯和4-羟基联苯同时快速分析的可能性,建立了2, 2'-二羟基联苯和4-羟基联苯的同步荧光分析法,样品无需分离,操作简便。

试验在实验室自制的MYF微机化多功能荧光分光计上进行。

1 测定pH值的选择

2, 2'-二羟基联苯和4-羟基联苯的激发,发射光谱受pH影响很大。二者受pH影响主要表现在一个突变点上,波长和强度均发生了很大的变化。利用二者突变点不同,在pH=8.25~8.79的弱碱条件,2, 2'-二羟基联苯和4-羟基联苯的荧光激发峰位于312 nm和282 nm,发射峰分别位于395 nm和335 nm。采用常规荧光法,难以同时分析,配合具有光谱窄化,选择性提高特性的同步扫描方式,即有实现同时分析的可能。综合考虑光谱强度因素,本文选用pH=8.30的缓冲体系。

2 固定波长 $\Delta\lambda$ 的选择

2, 2'-二羟基联苯和4-羟基联苯的激发与发射间隔分别为83nm和53nm。因而采用 $\Delta\lambda=43\sim 93$ nm之间值进行同步扫描。试验随着 $\Delta\lambda$ 值的降低,两组份干扰程度下降,但2, 2'-二羟基联苯的同步荧光信号也下降。兼顾考虑信号强度和干扰程度,本文确定采用 $\Delta\lambda=53$ nm。该条件下,2, 2'-二羟基联苯和4-羟基联苯的同步荧光峰分别位于324 nm和287 nm。4-羟基联苯在324 nm处有微弱拖尾现象,但在二者测量范围内不影响结果的测定。

3 标准曲线

4-羟基联苯在0~8 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 范围内,同步荧光峰高和浓度之间呈线性关系,线性方程为 $F=0.056+0.972\times C$,相关系数0.9997,检出限为87ng/ml。2, 2'-二羟基联苯在0~

^①国家自然科学基金资助项目