

分子内扭转电荷转移的胶束效应

江云宝* 许金钩 黄贤智

(厦门大学化学系, 厦门, 361005)

研究了水溶液中对二甲氨基苯甲醛(DMABA)分子内扭转电荷转移(TICT)的胶束效应。胶束能促进 DMABA 的 TICT 过程, 并导致 DMABA 的总荧光量子产率提高和 TICT 荧光峰的显著蓝移。DMABA 的 TICT 荧光强度与正常荧光带的强度之比与 DMABA 的浓度之间有线形关系, 胶束存在时该直线的斜率提高。认为 DMABA 的 TICT 激发态涉及两个 DMABA 分子, 并且影响 DMABA 的 TICT 激发态相对布居的主要因素是其与相应的三重态和基态的能隙。讨论了 DMABA 的 TICT 激发态的可能结构及胶束效应的本质。

关键词: 分子内扭转电荷转移, 对二甲氨基苯甲醛, 胶束效应, 双分子激发态。

分子内扭转电荷转移 (Twisted Intramolecular Charge Transfer, TICT) 是指以单键相联的电子给体与受体在发生电荷转移的同时伴随着给体绕单键的旋转^[1]。这一模型已被普遍用于解释对二甲氨基苯甲腈(DMABN)等一类物质的双重荧光(dual fluorescence)^[2,3], 认为短波长荧光带是正常激发态发射带(称为 b 带), 而长波长荧光则是由 TICT 激发态发射(称为 a 带)。由于 TICT 激发态涉及一个完整的电荷转移, 其偶极矩远高于相应的基态, 因此 TICT 激发态性质体现出显著的溶剂效应。在有机溶剂中的实验表明: 对于 DMABN, 溶剂极性越高, 越有利于 TICT 激发态的形成, 体现出 a 带与 b 带强度比 I_a/I_b 越大, 并且与溶剂粘度无关^[4~6]。因此 TICT 激发态荧光性质可望成为一种荧光探针特性, 并且可能在生物酶学研究(如酶的构象研究)中获得应用。本文报道对二甲氨基苯甲醛(DMABA)在胶束中的 TICT 激发态荧光性质, 探讨了 TICT 的胶束效应。

实 验

试剂 DMABA 为上海试剂一厂分析纯试剂。十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB)和十二烷基磺酸钠(SLS)系上海试剂一厂化学纯产品; Tween 80 为上海化学试剂采购供应站经销的进口分装试剂。水为二次离子交换水, 电导率低于 $1 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

仪器 HITACHI 650-10S 荧光光谱仪, 激发波长为 280 nm, 激发单色器狭缝为 10 nm, 发射单色器狭缝为 8 nm, 光谱扫描速率为 $120 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。BECKMAN DU-8B 紫外-可见吸收光谱仪, 1 cm 液池。上海雷磁仪器厂 DDS-11A 型电导率仪。全部实验于室温下进行。

结 果 与 讨 论

胶束溶液中 DMABA 的荧光特性 在三种表面活性剂(CTMAB, SLS, Tween 80)水溶液中 DMABA 均呈现典型的双重荧光发射, 表明其激发态中涉及 TICT 过程。图 1 为 DMABA

1992 年 1 月 2 日收到, 修改稿于 1992 年 11 月收到。福建省自然科学基金资助的课题。

在 CTMAB 溶液中的荧光光谱. 可观察到荧光光谱与 CTMAB 浓度明显的相关性, 主要表现在 a 带和 b 带的相对强度与位置以及 DMABA 的总的相对荧光强度. 图 2(a) 示出了 CTMAB 水溶液中 DMABA 双重荧光的 a 带与 b 带荧光强度比 (I_a/I_b) 与 CTMAB 浓度的关系曲线, 同图还包括 CTMAB 的电导曲线. 由电导曲线可知 CTMAB 的临界胶束浓度为 $9.4 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 因此图 2(a) 表明胶束形成前 I_a/I_b 随 CTMAB 浓度增大略减小, 胶束形成后 I_a/I_b 则显著地增大. 图 2(b) 表明在 CTMAB 的 cmc 之前 DMABA 荧光 a 带、b 带波长以及总荧光强度都基本不随 CTMAB 浓度变化, 但 CTMAB 浓度高于 $9.4 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 后, 总荧光强度逐渐增大, a 带和 b 带则逐渐蓝移, 意味着在 CTMAB 的 cmc 前后 DMABA 处于不同的微环境中, 即 cmc 后 DMABA 进入 CTMAB 胶束的疏水区, 因此高偶极的 TICT 荧光带(a 带)蓝移较低偶极的 Frank-Condon 激发态发射带(b 带)蓝移显著, 并且由于胶束的保护作用和其疏水性微环境效应导致 DMABA 总荧光强度的提高. 在胶束的疏水区 DMABA 的 I_a/I_b 值增大说明非极性环境有利于 TICT 态的相对布居, 这与文献中报道的 TICT 的溶剂极性效应(主要对 DMABN)相反^[2,5]. 溶剂极性效应影响 TICT 激发态相对布居主要包括两个方面, 增大溶剂极性既有利于具有高偶极矩的 TICT 态的稳定, 使得由 Frank-Condon 激发态到 TICT 激发态的活化能降低, TICT 态相对布居增大; 同时也导致 TICT 激发态与相应的三重态和基态的能隙减小, 使无辐射跃迁速率增大, 不利于 TICT 态的布居. 两方面的相对重要性决定着溶剂的极性效应. 因此, 可以认为影响 DMABA 之 TICT 激发态相对布居的主要因素是其与相应三重态和基态的能隙, 在非极性介质中该能隙增大, 无辐射跃迁被削弱,

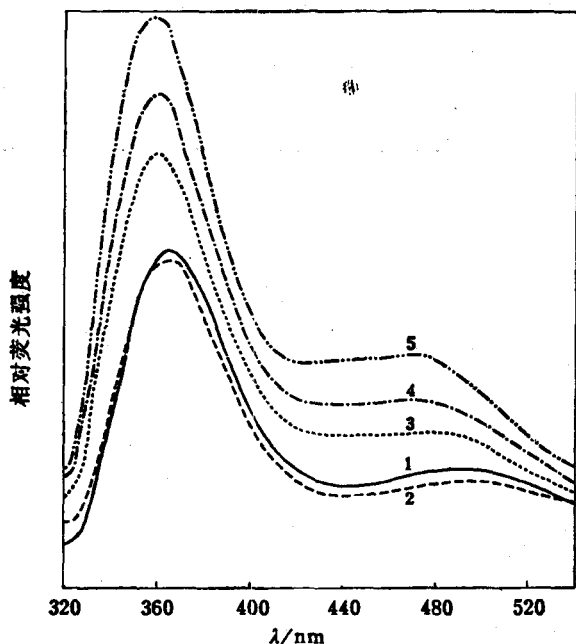


图 1 CTMAB 水溶液中 DMABA 的荧光光谱
DMABA 浓度为 $2.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; CTMAB 浓度为 (1) 0; (2) $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; (3) $1.3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; (4) $1.4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; (5) $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. 激发波长为 280 nm

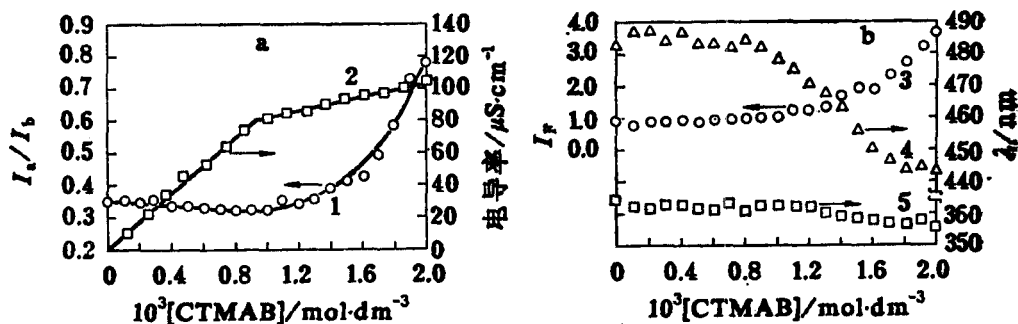


图 2 DMABA 双重荧光中 a 带与 b 带相对强度比 I_a/I_b (1); 总荧光强度 (3); a 带峰波长 (4); b 带峰波长 (5) 以及溶液电导率 (2) 随 CTMAB 浓度的变化

TICT相对荧光量子产率增大. 事实上胶束形成后, DMABA 的 TICT 荧光带蓝移即是该能隙增大的一个佐证; 而 I_a/I_b 的增大意味着 TICT 态荧光量子产率提高, 因为可合理地认为 I_b 的增大系由胶束的保护作用而致, 因此 I_a/I_b 的增大显然意味着 I_a 的增大除胶束的保护作用外尚有 TICT 荧光量子产率提高的因素.

分析图 2(b) 中总荧光强度的变化同样可说明 DMABA 的双重荧光来自两个激发态, 并且胶束对处于平衡中的两个激发态的影响机制不同. 今设 DMABA(D) 在胶束(M) 介质中的分布平衡为:



K 为分布常数^[7]. 若 DMABA 的双重荧光来自同一激发态或者来自两个激发态, 但胶束对这两个激发态的影响机制相同, 则可按环糊精包络物类似处理方式有^[8]:

$$I = \frac{I_0 + I_\infty K[M]}{1 + K[M]} \quad (2)$$

$$\frac{dI}{d[M]} = \frac{(I_\infty - I_0)K}{(1 + K[M])^2} \quad (3)$$

式中 I_0 , I 和 I_∞ 分别为胶束浓度为零, 一定的胶束浓度和 DMABA 全部结合于胶束中时的荧光强度. 式(3)表明, 总荧光强度随胶束浓度的增速 ($I_\infty > I_0$, $dI/d[M] > 0$) 随 $[M]$ 增大而减小. 然而图 2(b) 曲线 3 却表明胶束形成后总荧光强度随胶束浓度的增速逐渐增大, 因此可以认为 DMABA 的激发态系处于平衡中的双重激发态, 胶束不仅影响平衡并且以不同的机制影响着两个激发态.

在 SLS 和 Tween 80 水溶液中 DMABA 具有与 CTMAB 水溶液中类似的荧光特性(图 3), 其双重荧光强度比与表面活性剂浓度关系曲线上最低点对应的表面活性剂浓度与其 cmc 已知值一致, 表明 TICT 激发态荧光性质变化可以作为标志胶束形成的一种新的荧光探针特性.

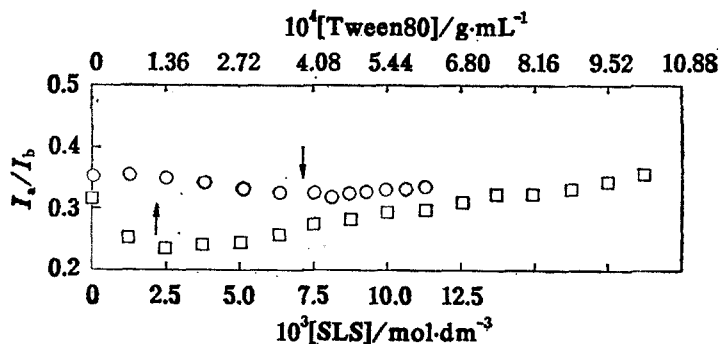


图 3 SLS(○) 和 Tween 80(□) 水溶液中 DMABA 双重荧光强度比与表面活性剂浓度关系曲线

尖头指示浓度为 cmc 已知值

DMABA 的 TICT 荧光性质与其浓度的相关性 DMABA 的双重荧光特性体现出显著的自身浓度相关性, 胶束的存在强化该浓度相关性. 图 4 表明 DMABA 的双重荧光强度比与其浓度间有线性关系, CTMAB 胶束存在时该直线斜率提高, 意味着 DMABA 的 TICT 激发态涉及分子间作用, 胶束通过其增溶效应^[9] 而增强分子间作用. 我们认为 DMABA 的 TICT 激发态涉及两个 TICT 单体分子, 两者通过分子间库仑作用而稳定^[10], 有关过程见图式 1 (以

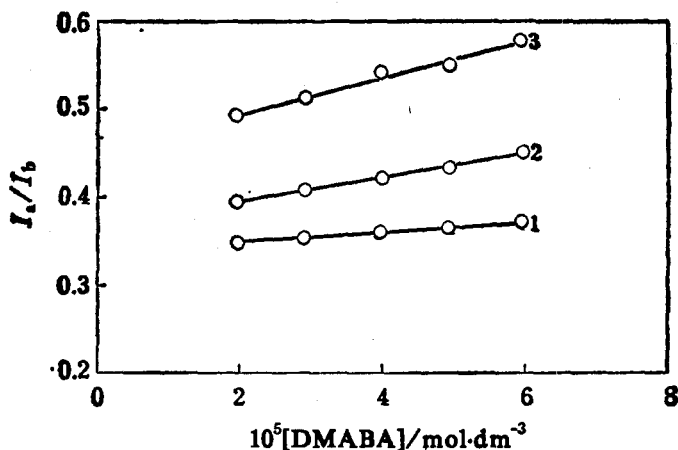
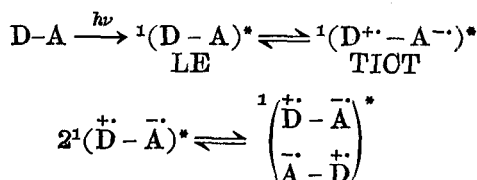


图4 DMABA 双重荧光强度比与其浓度的线性关系
CTMAB 浓度为 (1) 0; (2) $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; (3) $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。



图式1 DMABA 之 TICT 激发态分子间作用示意图

D-A 表示 DMABA 基态分子)。当然这种浓度相关性也可能系由于激基缔合物形成之故, 但实验结果排除了这种可能性。因为激基缔合物的形成不涉及电荷转移(不同于激基复合物形成), 其荧光峰位置应与溶剂极性关系较小, 例如苊在水溶液^[11]和环己烷^[12]中的激基缔合物荧光峰均约在 475 nm, 但 DMABA 双重荧光中 a 带峰位置的溶剂效应表明具有显著的电荷转移性质。然而仍可沿用激基缔合物体系类似的处理方式由图 5 得到:

$$(I_a/I_b) \propto [\text{D-A}] \quad (4)$$

在胶束溶液中, 因 D-A 在水相与胶束相间分配, 上式可为:

$$(I_a/I_b)_{\text{M-W}} = k_1 [\text{D-A}]_{\text{W}} + k_2 [\text{D-A}]_{\text{M}} = k_1 [\text{D-A}]_{\text{W}} + k_2 \cdot K [\text{M}] [\text{D-A}]_{\text{W}} \quad (5)$$

$$\frac{\partial (I_a/I_b)_{\text{M-W}}}{\partial [\text{D-A}]} = k_1 + k_2 K [\text{M}] \quad (6)$$

在水溶液中, 则

$$(I_a/I_b)_{\text{W}} = k_1 [\text{D-A}]_{\text{W}} \quad (7)$$

$$\frac{\partial (I_a/I_b)_{\text{W}}}{\partial [\text{D-A}]} = k_1 \quad (8)$$

由式(6)和(8)可得

$$\frac{\partial (I_a/I_b)_{\text{M-W}}}{\partial [\text{D-A}]} - \frac{\partial (I_a/I_b)_{\text{W}}}{\partial [\text{D-A}]} = k_2 K [\text{M}] \quad (9)$$

上述式中下标“M”和“W”分别表示胶束相和水相, “M-W”表示胶束溶液, k_1 和 k_2 分别为在水相和胶束相中 I_a/I_b 与浓度线性

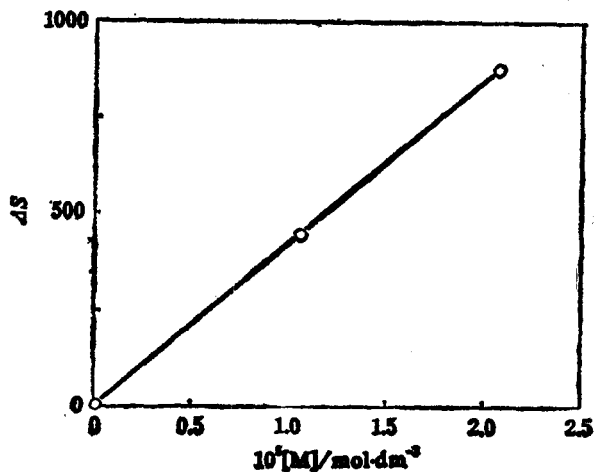


图5 斜率差与胶束浓度关系曲线

关系常数。式(9)表明在胶束溶液中图4所示直线的斜率与纯水溶液中相应斜率之差与胶束浓度间为一零截距的直线关系。图5证实了上述推论,表明图式1所示的作用模型是合理的。

吸收光谱表明在水溶液和胶束溶液中 DMABA 的吸光度与浓度($0 \sim 5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)间符合 Lambert-Beer 定律,说明无基态缔合作用,即图4所示的浓度相关性与基态缔合无关,进一步佐证图式1所示激发态作用模型。

因此 DMABA 的 TIOT 胶束效应可归结为胶束的疏水性微环境效应和对荧光体的增溶作用。

结 论

1. 影响 DMABA 的 TIOT 激发态的相对布居的主要因素是其与相应的基态和三重态的能隙。
2. DMABA 的 TIOT 激发态涉及两个分子,两者通过库仑作用而稳定。
3. DMABA 的 TIOT 胶束效应是胶束的疏水性微环境效应和对荧光体的增溶作用。
4. DMABA 的 TIOT 荧光性质可作为研究胶束性质的一种新的荧光探针性质。

参 考 文 献

- [1] Grabowski, Z. R.; Rotkiewicz, K.; Siemiarczuk, A.; Cowley, D. J.; Baumann, W., *Nouv. J. Chim.*, **1979**, *3*, 443.
- [2] Rettig, W., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1986**, *25*, 971.
- [3] Leinhos, U.; Kühnle, W.; Zachariasse, K., *J. Phys. Chem.*, **1991**, *95*, 2013.
- [4] Rotkiewicz, K.; Köhler, G., *J. Luminescence*, **1987**, *37*, 219.
- [5] Nag, A.; Dutta, R.; Chatteropadhyay, N.; Bhattacharyya, K., *Chem. Phys. Lett.*, **1989**, *157*, 83.
- [6] Hicks, J. M.; Vandersall, M. T.; Baharozic, Z.; Eisenthal, K. B., *Chem. Phys. Lett.*, **1985**, *116*, 18. Hicks, J. M.; Vandersall, M. T.; Sitzmann, E. V.; Eisenthal, K. B., *Chem. Phys. Lett.*, **1987**, *135*, 413.
- [7] 万超志,陈建新,张兴康,徐广智,唐有祺, *物理化学学报*, **1987**, *3*, 440.
- [8] 江云宝,黄贤智,陈国珍, *高等学校化学学报*, **1991**, *12*, 961.
- [9] Hinze, W. L.; Singh, H. N.; Baba, Y.; Harvey, N. G., *Trends Anal. Chem.*, **1984**, *3*, 193.
- [10] Lin, C. T.; Guan, H. W.; McCoy, R. X.; Spangler, C. W., *J. Phys. Chem.*, **1989**, *93*, 39.
- [11] 江云宝,许金钧,陈国珍, *化学学报*, **1991**, *49*, 850.
- [12] 伍炯如,田永驰,梁映秋, *物理化学学报*, **1991**, *7*, 329.

Micellar Effects on the Twisted Intramolecular Charge Transfer

Jiang, Yun-Bao* Xu, Jin-Gou Huang, Xian-Zhi

(Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen, 361005)

Micellar Effects on the twisted intramolecular charge transfer (TICT) of *p*-*N,N*-dimethylaminobenzaldehyde (DMABA) in aqueous solution is investigated. It is observed that micelle promotes the TICT process of DMABA, increases the total fluorescence quantum yield of DMABA, and shifts TICT fluorescence band dramatically to blue. The ratio of the intensity of TICT fluorescence to that of normal fluorescence is proportional to DMABA concentration, and the presence of micelle increases the slope of the line of the ratio versus DMABA concentration. It is concluded that the TICT state of DMABA may concern with two DMABA molecules and the key factors that affect the relative population of TICT excited state of DMABA are the energy gaps between the TICT state and the corresponding triplet state and between the TICT state and the ground state. The probable structure of the TICT state of DMABA and the intrinsic properties of micellar effects are discussed.