

 现代化学专著系列·典藏版 03

超分子化学研究中的 物理方法

童林荟 申宝剑 著



科学出版社

现代化学专著系列·典藏版 03

超分子化学研究中的 物理方法

童林荟 申宝剑 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

与信息科学、材料科学、生命科学交汇融合而成的超分子化学,是当今化学科学的前沿。本书较全面地介绍了 Pederson、Lehn 和 Cram 于 1987 年获诺贝尔化学奖后,近 20 年来在超分子化学研究中应用的物理方法,同时列举了最新物理技术应用现状,评述和讨论了可能开发为研究应用的物理方法的发展前景。

本书可供从事化学及相关专业的研究人员、高等院校教师、高年级学生和研究生及化工技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

现代化学专著系列:典藏版/江明,李静海,沈家骢,等编著. —北京:科学出版社, 2017.1

ISBN 978-7-03-051504-9

I. ①现… II. ①江… ②李… ③沈… III. ①化学 IV. ①O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 013428 号

责任编辑:杨向萍 周巧龙 吴伶伶 王国华/责任校对:张 琪
责任印制:张 伟/封面设计:铭轩堂

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京教图印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2017 年 1 月第 一 版

开本:720×1000 B5

2017 年 1 月第一次印刷

印张:21 3/4

字数:410 000

定价:7980.00 元(全 45 册)

(如有印装质量问题,我社负责调换)



前 言

超分子化学的迅速发展扩大了物理技术的应用,同时也提出了挑战:研究形成的超结构,特别是形成和维持复杂分子聚集体的非共价力和超分子聚集体的稳定性;超分子体系形成过程按分子识别要求发生的构象变化;超分子材料形成过程中自发的、连续的聚集和脱聚;形成纳米材料的表面状态和内部连接以及评价产生新性质的电子、光子、离子的转移和催化效果等。发展新的物理方法以满足上述研究内容的需要已迫在眉睫。

追溯用现代技术研究、表征主-客体系的历史,最早并沿用至今的是用 X 射线结晶学研究固态笼形包合物和以 β -氢醌作为主体的包结物。目前,采用强 X 射线源,改进检测器并在低温下测定样品,提高了测定庞大超分子体系的分辨率。计算机的应用和各种软件的出现能有效解释超分子结构,从而可以获得大量信息。粉末衍射技术由于样品制备简单,对于研究小分子包结物仍然是常用的技术,特别是在沸石分子筛结构分析中尤其有用,第 9 章将扼要介绍在解析复杂超分子结构中的最新应用。振动光谱(红外和拉曼)技术在了解固态主-客体系的结构和客体分子在超分子与聚集体中的动态及构型中有关键性作用,文中将举例评述从超分子体系、自集膜和沸石体系的谱图中得到的各种信息(第 7 章)。其他如魔角自旋 NMR 光谱(第 4 章)和电子显微术(AFM、STM、TEM、SEM)都是近期在超分子化学研究中采用的固体分析新技术,在超分子结构、构象、分子动态、超分子聚集体表面结构和反应的研究方面将提供有用的信息。特别是高分辨电子显微技术由于能观察到原子、分子的运动,从而对具有开关性能分子器件的可行性给予了最形象的证实。目前,我国科研人员已在 Nanoscope III A 扫描探针系统上得到清晰的酞菁分子高分辨率 STM 图像(第 6 章)。

与固体超分子体系对应的是溶液中超分子体系的研究,这方面的工作应当说始于冠醚合成和对阳离子的选择性结合。在溶液中超分子聚集体微环境的研究中应用得较多且比较成熟的是电子吸收和发射光谱。可以通过探针分子谱形和吸收强度得到有价值的关于平均微环境的信息。在传统光谱分析基础上发展起来的差谱,在研究微小环境差异和构象变化方面的效果是常规光谱分析难以达到的(第 2 章)。圆二色光谱最初用于研究光学活性化合物,自 20 世纪 80 年代后期环糊精包结有机小分子用于诱导光学活性后,频繁用于超分子、分子聚集体微结构构象变化的探索。与此相应,旋光仪功能不断扩展,与计算机联用,可以测定变温下的谱图和绘制差圆二色谱,第 3 章将着重介绍应用上的最新进展。一维、二维溶液核磁共振

振(第4章)是研究溶液中超分子结构的有力工具。量热法(第5章)通过测定体系自集过程的热力学参数,提供了机理研究的有用数据。超分子化学从本质上说也是动态化学,从简单主、客体结合,到巨大超分子聚集体自组装过程,乃至最细致的构象变化都蕴藏着时态概念。研究各种光谱参数随时间变化是表征超分子物理性质的重要内容,第8章着重介绍了主、客体结合反应的动力学和测定方法。各种研究动态的方法将分别在有关章节中的时间分辨光谱中介绍(第10章及有关章节)。电化学分析、介电常数、溶剂萃取等方法都是表征超分子体系性质简单易行的方法,因受篇幅限制仅在第9章中简要介绍。质谱分析最初只用于确定结构和生成复合物化学量,近年来,各种质谱分析新技术不断问世,由于测定是在无溶剂的气相条件下进行,这些技术成为研究气相中超分子分子识别的重要工具。

在理论研究方面,近10年发展起来的计算机模拟成为实验技术重要的补偿方法。分子力场、分子动态和半经验分子轨道计算等,不论这些方法有什么不同,它们都应回答以下问题:复合现象的驱动力是什么?复合物内主-客体的相对几何学关系是什么?实验中观察到的活性模型的结合能和几何学之间存在什么关系?在第10章中将扼要介绍其目前应用现状。

最后要说明的是,著者力图去概括这些方法的基本理论和实验方法,并介绍最新应用成果,但限于工作经历,本书仍然主要从应用角度出发,介绍在超分子化学研究中正在使用和将来应当积极开拓的最新技术,因此对于从事超分子化学研究的人员,本书是详细导读材料;对于从事技术工作的人员,可从此书得到启发,积极发现有仪器、技术在超分子化学中的进一步应用。

本书的出版得到中国科学院科学出版基金资助,在此表示感谢。

由于本书涉及范围很广,著者受专业所限,差错之处难免,敬请同仁指正。

中国科学院兰州化学物理研究所 童林荟

石油大学(北京) 申宝剑

目 录

前言

第 1 章 概述	1
参考文献	4
第 2 章 紫外-可见和荧光光谱	6
2.1 引言	6
2.2 一些基本问题	6
2.2.1 溶剂的选择	6
2.2.2 探针的选择与应用	6
2.3 分析方法	15
2.3.1 紫外-可见吸收光谱	15
2.3.2 发射光谱	25
2.3.3 应用示例	30
参考文献	41
第 3 章 圆二色光谱	48
3.1 引言	48
3.2 基本问题	48
3.2.1 旋光与圆二色性	48
3.2.2 旋转强度	50
3.2.3 影响因素	51
3.2.4 常用规则和方法	52
3.3 应用示例	60
3.3.1 溶液中环糊精复合物的结构	60
3.3.2 手性主体结合非手性有机分子	70
3.3.3 超分子、分子聚集体的构象与性质	75
3.3.4 模拟生物大分子构象	84
参考文献	86
第 4 章 核磁共振波谱	89
4.1 引言	89
4.2 概念·术语·方法	90
4.2.1 一维谱	90

4.2.2 二维谱	95
4.2.3 固体核磁	100
4.3 应用示例	104
4.3.1 确定稳定常数	104
4.3.2 包结复合物结构	112
4.3.3 研究冠醚-阳离子交换机理	119
4.3.4 手性识别机理	122
4.3.5 分子内动态	128
4.3.6 固体核磁应用	132
参考文献	141
第5章 量热法和热分析	146
5.1 量热法	146
5.1.1 引言	146
5.1.2 热力学量的概念	146
5.1.3 反应热的获取	149
5.1.4 确定稳定常数和焓变	151
5.1.5 应用示例	152
5.2 热分析	170
5.2.1 热重分析法	171
5.2.2 差示扫描量热和差热分析	171
5.2.3 热分析技术的联合	176
参考文献	179
第6章 电子显微技术	184
6.1 引言	184
6.2 表面形态	185
6.2.1 自集单分子层	185
6.2.2 其他类型的自组装体系	188
6.2.3 基底上有机吸附物的超分子式样	192
6.3 膜表面结构和性质	194
6.3.1 单层和多层	194
6.3.2 囊泡	195
6.3.3 固体表面	195
6.4 分子识别	202
6.4.1 超分子主-客体互相作用	202
6.4.2 生物体内的分子识别	204

6.5 分子器件	205
参考文献	210
第7章 振动光谱	213
7.1 引言	213
7.2 基本概念	213
7.2.1 原理	213
7.2.2 简正振动	215
7.2.3 基团频率	216
7.2.4 谱带强度	216
7.3 应用示例	216
7.3.1 证明形成包结物	217
7.3.2 有机自集体系	219
7.3.3 沸石体系的研究	226
7.4 振动光谱新技术	230
7.4.1 二维相关谱	230
7.4.2 表面等离子体振子共振	232
7.4.3 时间分辨 IR/Raman 光谱	233
7.4.4 傅里叶变换红外反射-吸收光谱法	234
7.4.5 红外显微镜	236
参考文献	236
第8章 结合动力学	239
8.1 引言	239
8.2 概念和基本方程	239
8.2.1 过渡态理论	240
8.2.2 反应速率和速率方程	241
8.2.3 活化能 E_a	243
8.3 快反应和反应技术	244
8.3.1 弛豫动力学	244
8.3.2 快速混合法	245
8.4 应用示例	247
8.4.1 弛豫法	247
8.4.2 停-流技术	254
8.4.3 变温变压停-流技术	259
8.4.4 电导停-流法	266
参考文献	269

第 9 章 其他分析方法	272
9.1 衍射技术	272
9.1.1 单晶 X 射线衍射技术	272
9.1.2 X 射线粉末衍射	275
9.1.3 中子衍射	276
9.2 电化学技术	278
9.2.1 循环伏安法	278
9.2.2 应用示例	280
9.2.3 电导技术及其他	289
9.2.4 发展趋势	292
9.3 质谱	293
9.3.1 串联质谱	293
9.3.2 电喷雾离子化质谱	294
9.3.3 快原子轰击质谱	296
9.3.4 傅里叶变换离子回旋共振质谱	298
9.3.5 基质辅助激光解吸离子化质谱	299
9.4 介电常数法	299
9.4.1 电磁波和材料的互相作用	300
9.4.2 方法和应用	302
9.5 萃取技术	303
9.5.1 实验方法	303
9.5.2 计算和处理	304
参考文献.....	306
第 10 章 展望	310
10.1 各种光谱新技术.....	310
10.2 分子模拟与相关计算技术.....	314
10.3 结束语.....	323
参考文献.....	325
英汉对照	329

第 1 章 概 述

毋庸置疑,超分子化学(supramolecular chemistry)已发展成化学中的前沿,并与其他学科高度互相渗透,成为化学学科的重要领域。它涉及的内容从最初的冠醚(crown ether)、窝穴体(cryptate)、球璜(spherand)到而后认识和发展的环糊精(cyclodextrin, CD)、环璜(cyclophane)、杯芳烃(calixarene)。上述主体(host)或受体(receptor)对铵、金属离子、各种中性分子及至阴离子有很高的亲和性,形成以各种非共价力(氢键、静电作用、电荷转移作用、分散作用、离子中介作用、疏水作用、堆垛作用等)维持、具有新功能的超分子;其与生物体系可以媲美的性质引起化学家的高度重视。进而发展了从最小二聚、多聚体到更大的有组织、有确定结构、复杂的分子建筑(molecular architecture)。进入 20 世纪 90 年代,随着超分子化学的日趋成熟和研究工作的深入以及对超分子概念的进一步理解,超分子化学开始延伸,吸引那些曾经独立发展的化学研究领域逐渐合并进来,其中最值得推崇的是包含沸石(zeolite)在内的分子筛(molecular sieve)类多孔材料。沸石是无机多孔微晶材料,跨过其整体结构,周期性有规则地排列成孔道和(或)笼,形成像海绵样的多孔甚至是多级孔道材料,能吸附和包入小的或中等尺寸的有机分子。

现在人们惊奇地发现,这些大量多种多样的分子建筑原来都是在一定条件下由分子识别(molecular recognition)导演,通过自加工(self-process)、自装配(self-assembly)和自组合(self-organization),形成的分立的低聚分子超分子(oligomolecular supermolecule)或伸展的多分子聚集体(poly molecular assembly),如分子层(molecular layer)、薄层(film)、膜(membrane)、胶束(micelle)、凝胶(gel)、中间相(mesophase)、庞大的无机本体(entity)和多金属配位建筑等,表现出与组成分子完全不同,更加复杂的化学、物理和生物学性质,与有机化学、配位化学、金属离子配体络合物、物理化学以及研究分子间作用的实验和理论密切相关。这些发现极大地鼓舞了科学家进行各种超分子聚集体的设计,从而打开了通向超分子器件(supramolecular device)和超分子材料(supramolecular material)的通道,如超分子导体、半导体、磁性材料、液晶、传感器、导线和格栅等,设计组装成超分子光子器件、电子器件、离子器件、开关、信号与信息器件。这些与机械、光物理、电化学功能类似的逻辑闸门,按照分子识别,在超分子水平上进行信息处理,即通过电子、离子、光子和构象变化将其转化为信号,进行三维信息储存和读出,因而对物理科学和信息科学都有深远的影响。目前,智能(intelligent)的功能超分子材料、网络工程和多分子图形的研究课题不断增加。通过自组装生成有确定功能纳米尺寸的超分子

建筑,来获得有机、无机固体纳米材料(nanomaterial),其结果是将超分子化学与材料科学交融,编织出多姿多彩的新材料,并由此建立起纳米化学(nanochemistry)。另外,利用非共价互相作用和分子识别,调控、模拟生物过程中的酶催化、DNA 结合、膜传递、细胞-细胞识别、药物缓释作用等,使超分子概念向生命科学渗透。所有这些在 20 世纪使超分子化学与相应物理学、生物学一起逐渐发展,构成超分子科学(supramolecular science)和技术(technology),而超分子科学的明显成就是导向信息科学,其表现是有组织的、复杂的和适应的,从无生命到有生命。发展如此之快,以至于科学家不得不在积极耕耘的间隙驻足观望,并发问:“超分子科学,它在何处? 往何处去?”这正是“Supramolecular Science: Where It Is and Where It Is Going?”(1998 年)会议评论的主题^[1],会议就 5 个主要论题对超分子化学未来发展做出进一步评述和推测^[2]。对超分子化学或者更一般地说超分子科学的展望,Lehn^[3]曾提出应当发展 3 个主题:信息和纲领性(information and programmability);动态和可逆性(dynamics and reversibility);联合性质和适应性(combinatorial feature and adaptability)。

在 21 世纪,化学科学发展寓于对物质精心制作和传递中的信息性质,不断有更清楚的概念,更深入的分析 and 更慎重的应用,也就是要追踪从单纯的凝聚态材料到越来越高、有组织材料的途径。超分子化学最基本和深远的贡献是向化学科学引进、补充分子信息及其必然结果。有指令和有纲领化学体系的概念,目的在于对材料的组织化获得累进的控制。通过分子间非共价互相作用和对其适当的操控,成为先进的分子信息化学,包括在分子水平上结构性质的信息存储,和在超分子水平上的恢复、传递和处理。简单的分子、超分子通过自集构筑复杂的有组织的材料,其中信息输入可以划分为 3 个阶段:① 基本组成成分选择性结合的分子识别;② 组成成分的结合以正确的相对位置延伸;③ 过程的终止,要求嵌入一个性质、一个终止信号,突显出终点并表明过程已进行完全。由于自集是依赖于时间的过程,并显示出动力学控制的作用,因此自然包含有时态信息,在形成热力学产物之前产生动力学产物。在一个分子程序(molecular program)中联合不同识别/指令性质,这就开辟了通向设计具备分子计算(molecular computation)功能的自集体系的领域。如研究设计用建立在 DNA 基础上的方案,解决联合问题^[4]。

从超分子统一体的分子组成互相作用易变性观点考虑,超分子化学本质上说也是动态化学(dynamic chemistry)。最明显的是缔合的可逆性,它通过借助改变更构成成分间的连接,或借助改变与环境间对组入或逐出构成成分进行连续重组,向体系赋予联合性质。材料的性质既与组成性质有关,也与组成成分间的互相作用有关。预期超分子化学会通过操控支撑组成成分的非共价力,对材料科学产生巨大影响,从而开辟从材料化学向超分子工程领域发展的途径。

高分子化学和超分子化学联合,出现超分子的高分子化学,它通过单体成分补

偿自集,产生超分子高分子,成为有“生命”的高分子,如超分子液晶^[5]。纳米科学和技术无论在基础理论还是应用上,都是一个十分活跃的领域。通过自发地、但是有控地生成具有确定结构、功能化的纳米尺寸超分子建筑,非常有效地进行纳米装配、纳米操控。这些超分子建筑的可逆和动态性质使之具有发展适应性精巧纳米材料的价值。

近年研究热点集中到索烃(catenane)和轮烷(rotaxane)上,在这类超分子体系中赋予可控分子运动功能,发展具有长程和触发运动性能的体系,如在双螺旋双核Cu(I)复合物和2个单股Cu(II)复合物之间可逆的电化学反应以及一些光刻系统进行光触发互相转换等,这些都是发展动态器件的方向。

综上所述,所有这些对超分子化学、超分子科学未来的预测,其发展的结构基础是非共价化学键力,而其先导是计算技术的理论预测,两者相得益彰^[6]。共价与非共价键的区别首先在于稳定能和平衡距离不同,当体系间距离在 $2\text{\AA}$ 时,非共价分子簇的特征稳定能相当每摩尔几千卡^①,在典型共价键分子中典型原子间距离小于 $1.5\text{\AA}$,典型结合能为每摩尔 100kcal 。在非共价互相作用中熵总是起主要作用,且伴随簇形成,其值总小于零,在室温下熵 $T\Delta S^\circ$ 项通常与焓项 ΔH° 相当,伴随簇形成自由能变化接近零。在共价互相作用中能量(焓)比熵项大,自由能的变化主要由能量项确定。势能表面(也称位能表面, potential energy surface, PES)的重要区别在于非共价分子簇(分子聚集体)更丰富多彩,并含有大量能量最低点。较大簇集体的能量最小,数目巨大,按要求需要找到有效研究方法。非共价簇与刚性共价分子比较表现出不同动态,非共价分子的动态要求用不同的理论和实验描述。最后需要小心检测质量,尽可能达到经验近似。

在理论上采用从头开始方法(*ab initio* method)研究分子簇集(自集、自组)的目的在于确定聚集体的结构、稳定能、(分子间)振动频率、位能和自由能表面。典型的量子化学方法、微扰(perturbation)和变分理论(variation)方法都可以用于确定稳定能,两种近似各有利弊。分子簇形成引起分子间振动,分子间振动频率比分子内的要小很多,典型的频率在 100cm^{-1} 左右,通常低于 50cm^{-1} 。对于很大的非共价簇集的振动问题,常规近似是微扰理论,它是计算振动频率的有效工具,近来在计算非谐频率(anharmonic frequency)的微扰处理上有新发展^[6]。分子簇的位能表面(PES)需要用一些有效方法确定能量最小状态下的几何学,这些建立在计算机实验基础上的方法最常用的是分子动态(MD)和蒙特卡罗(MC)模拟。一个簇各种结构的布居与吉布斯自由能变化成比例,可以用N.V.T. 正则系综(N.V.T. canonical ensemble)和N.V.E. 微正则系综(N.V.E. microcanonical ensemble)与猝灭法联合计算机模拟确定。

① 卡为非法定单位,单位符号为 cal, $1\text{cal}=4.1868\text{J}$ 。为了遵从读者的阅读习惯,本书仍沿用这种用法。

研究非共价相互作用,除在前言中列举的各种物理方法之外,在 21 世纪需要从两个方面开拓更有效的方法:开发新的物理仪器和技术,在原有传统仪器上升级,以扩大功能;开发、引进新技术。微波光谱(microwave spectroscopy, MW)是一种有非常高分辨率的光学光谱学,在分子量子力场方面有充分的合理的基础(通常用于确定位能表面)。振动旋转隧道光谱(vibration rotation tunnelling spectroscopy),测定范围在 $20\sim 150\text{cm}^{-1}$,可以研究分子簇中振动-转动-隧道状态间的过渡,其分辨性能与微波光谱相当。此外,化学上早已建立的振动光谱(vibrational spectroscopy)方法,近年来近红外测定对发展研究氢键系统多维位能表面有很大贡献。还可以选择振动状态的激发拉曼泵出,允许测定非常低的分子间振动。共振增强多光子离子化光谱(resonance-enhanced multiphoton ionization, REMPI)和 ZEKE 光电子光谱(ZEKE photoelectron spectroscopy)这些高分辨技术在分子簇集研究中可能发挥更大作用。反向 NOE 泵出实验(reverse NOE pumping, RNP)是为了探索在非侵害状态下化合物和受体间互相作用时结合位、结合构象的详细信息而发展的新技术,其特点是缩短实验时间,减少材料用量,以及数据获得和分析的自动化^[7, 8],新技术相对容易地抑制受体信号,保留了配体的较小信号,因而 RNP 具有较高灵敏度和较短实验时间。

本书各章中收集了各种物理方法,这些基础的、在一般实验室条件下容易实现的技术,远不能满足迅速发展、不断拓宽的超分子科学与技术研究的需要,这有待于在相关领域从事研究的科学和技术专家不断地充实。

参 考 文 献

- 1 (a) Lehn J M. Supramolecular Chemistry/Science—Some Conjectures and Perspectives, in Supramolecular Science: Where It Is and Where It Is Going. Ungaro R, Dalcanele E eds. Netherlands: Kluwer Academic Publishers. 1999, 287~304
(b) Reinhoudt D N, Stoddart J F, Ungaro R. Chem. Eur. J., 1998, 4:1349
- 2 (a) Smith D K, Diederich F. Chem. Eur. J., 1998, 4:1353
(b) Chambron J C, Sauvage J P. Chem. Eur. J., 1998, 4:1362
(c) Hartgerink J, Clark T D, Ghadiri M R. Chem. Eur. J., 1998, 4:1367
(d) de Mendoza J. Chem. Eur. J., 1998, 4:1373
(e) Sanders J K M. Chem. Eur. J., 1998, 4:1378
- 3 Lehn J M. Supramolecular Chemistry—Concepts and Perspectives, VCH, Weinheim, See especially chapter 9, 10
- 4 (a) Adleman L M. Molecular Computation of Solution to Combinatorial Problems. Science, 1994, 266: 1021~1024
(b) Lipton R J. DNA Solution of Hard Computational Problems. Science, 1995, 268:542~545
(c) Guarnieri F, Fliss M, Bancroft B. Making DNA Add. Science, 1996, 273:220~223
- 5 晏华. 超分子液晶. 北京:科学出版社, 2000

- 6 Müller-Dethlefs K, Hobza P. Noncovalent Interactions: A Challenge for Experiment and Theory. *Chem. Rev.*, 2000, 100:143~167
- 7 Chen A, Shapiro M J. NOE Pumping. 2. A High-Throughput Method to Determine Compounds with Binding Affinity to Macromolecules by NMR. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122:414~415
- 8 Chen A, Shapiro M J. NOE Pumping: A Novel NMR Technique for Identification of Compound with Binding Affinity to Macromolecules. *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120:10 258~10 259

第 2 章 紫外-可见和荧光光谱

2.1 引言

电子吸收和发射光谱是最早建立并经常用于研究超分子、分子识别、超分子聚集体微环境和构象变化的方法。此技术要求体系内含具有特征光谱的发色(或荧光)基团,并有确定的光物理性质。如果不具备有用的发色(或荧光)基团,则需引入对微环境变化敏感的光谱探针分子,用以探测体系内某局部区域的微环境(极性、超分子单元聚集、酸碱性等)或超分子、超分子聚集体的结构和构象变化。本章主要介绍紫外-可见(UV-vis)和荧光光谱(FI)在超分子化学研究中应用的示例。

近年来,随着新技术的不断应用,许多装备有新功能部件的仪器相继问世,可以测定瞬时光谱和时间分辨谱,记录秒(s)、纳秒(ns)、皮秒(ps)、飞秒(fs)时间范围内的谱线,从而可以获得在指定时间内分子的旋转和构象移动信息。这里将同时介绍稳态和时间分辨谱的各种数据处理方法以及典型应用示例。有关本章内容的基本理论请参阅专著[1~5]。

2.2 一些基本问题

2.2.1 溶剂的选择

与单分子光谱测定比较,重要的选择原则尚需考虑构成超分子的主、客体及形成的复合物在溶剂中的溶解度,以及主体或客体应不与溶剂发生反应。在发射光谱测定中,虽然荧光性质取决于分子结构,但溶液中的环境对荧光强度、光谱结构将产生强烈影响,如溶剂极性、pH、温度、荧光物质与溶剂间氢键、溶剂与荧光分子间偶极子的静电作用、电荷迁移等。荧光物质因而被选为探针,研究超分子体系微环境和组成单元间的相互作用。

2.2.2 探针的选择与应用

用吸收、发射光谱研究超分子体系,要求探针的光谱性质对于局部微环境变化敏感。分析其吸收带位置、强度和光谱结构的变化以获得有用的信息。探针可以是超分子体系的固有组成部分,如色氨酸本身既有荧光又有磷光,且存在于绝大多数的蛋白质中,它可以用来直接研究感兴趣的体系。如果体系中不含探针则需要超分子聚集体形成后用化学修饰和键合方法引入,经常是用非共价键合方法,如

借助氢键、疏水作用、静电相互作用,将外部探针用物理方法引入到超分子体系中感兴趣的部位,或融入到特定区域。后一种方法由于探针存在移动性而处于几个可能位置。在超分子聚集体中,由于探针在多处分布使数据解析复杂化。探针本身必须稳定,在测定时间分辨光谱,研究体系动态时尤其需要考虑探针的旋转和构象移动。用发射光谱研究荧光猝灭,进行各向异性衰减实验时,探针的稳定性更为重要。

2.2.2.1 紫外-可见光谱中的探针

(1) 介质极性变化时,吸收带的振动结构发生变化(Ham 效应)。

(2) 介质(微环境)极性变化,吸收带发生位移。

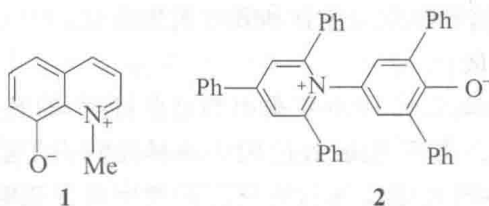
(3) 探针被结合后,由于空间几何学约束导致构象改变,吸收带位置和强度发生变化。

(4) 探针聚集时将诱导吸收带位置和强度发生变化。

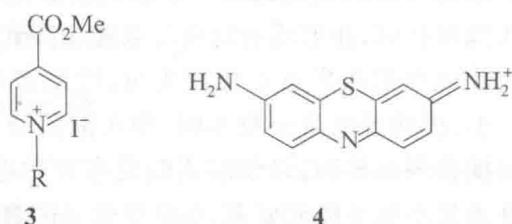
以下从3个方面讨论:

(1) Ham 效应是 Ham^[6]于1953年提出的论点,即苯的 $S_1 \leftarrow S_0$ 禁阻跃迁在四氯化碳溶液中明显增强。通常 Ham 效应用于解释任何由于溶剂诱导振动带相对强度发生变化,但并不伴有光谱位移的情况。此效应通常在电子吸收带振动结构以及溶剂效应对相应弗兰克-康顿因子(Franck-Condon factor)影响而发生变化时出现。两振动带强度比对于局部微环境极敏感,在其中存在的分子,可以用来探索微环境。弗兰克-康顿原理^[3,7]指出在用分子轨道理论处理有机分子吸收光谱时,假定基态分子中的电子发生跃迁,转变为激发态分子,此时分子的构型和振动功能理应发生变化,但由于此跃迁过程的时间极短($\sim 10^{-15}$ s),以致分子中的原子来不及改变它的振动位置和几何构型,仍保持基态时的构型和振动能。所以电子跃迁可以在势能曲线用基态能阶与各可能的激发态能阶间的垂直线表示电子的激发,在相应的电子吸收光谱上则可以观察到电子在不同能级间跃迁而产生的振动(或转动)精细结构。溶剂-溶质间的互相作用对吸收光谱的影响表现为吸收谱带位置、强度、宽度和振动精细结构的出现或消失。在非极性溶剂中影响较小,但极性溶剂分子有较强的永久偶极排列,在溶质附近使体系能量降到最低,溶质的基态因而处于极稳定状态。吸收光线后激发态形成得太快,以致溶剂“网”来不及重排。假如激发态比基态极性小,或两者电荷分布不同,则在溶质分子激发时,这种暂时“冻结”的溶剂“网”不可能合理地排列,以使溶质激发态有效地稳定下来。这时溶剂使基态能量降低比使激发态能量降低要多,和理想化了的蒸气态光谱相比,溶剂将使吸收光谱紫移。如两性离子化合物 **1**^[8] 的激发态比基态极性小,当用水代替溶剂苯时即可看到显著的紫移(浅色位移)。对于基态极性比激发态小的有色分子,极性溶剂将使激发态稳定的趋势大于基态,结果发生红移(光谱的深色位移)。

对于分子间氢键,溶剂诱导位移与上述情况不同,如杂原子上未成键的孤对电子与可提供质子的极性溶剂(如乙醇、水)形成氢键,在发生 $n \rightarrow \pi^*$ 激发过程时,一个 n 电子从非键轨道跃迁至 π^* 轨道,这时需破坏氢键,激发能因而增大使光谱发生紫移。分子中空间障碍常对电子光谱的形状有显著影响。理想的 π 发色体中所有 p 电子中心都处于同一平面,所有键角都接近 120° ,所有键长都在 $1.34 \sim 1.48 \text{ \AA}$ 范围内。如向其中引入一个庞大基团,由于电子云挤压,体系能量大为增加。分子将通过伸长或缩短键长、增大或减少键角、产生键旋转,降低相邻轨道的重叠,来缓解这种状态。这时将影响到吸收谱带,产生位移。键的旋转对分子基态和激发态的影响表现在:使激发态键级增加的旋转导致浅色位移而激发态键级降低的旋转导致深色位移。大多数跃迁会产生一个比基态极性更大的激发态,因此,处于激发态的分子与溶剂分子间的偶极-偶极互相作用使能量降低的程度大于基态。两个振动带强度比对于局部环境变化极为敏感。



(2) 用吸收光谱带的位移来判断环境的极性已相当成功。化合物 **2** 在不同溶剂中的变色效应非常大,以致通常可以用目测估计溶剂极性。甲醇中为红色,异丙醇中变为蓝色,丙酮中又变为蓝绿色,为此曾提出以 $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 表示化合物 **2** 的跃迁能,并作为极性参数,这个量即是 E_T 值;还有一种溶剂极性标度,以 1-烷基吡啶碘(**3**)分子间跃迁带为基准,其跃迁能以 $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 表示,称为 z 参数,表征溶液极性^[8]。溶剂极性尺度 E_T 曾用于评价各种类型超分子聚集体,如胶束、囊泡、微乳、磷脂双层和氧化铝的极性。例如通过检测,以最大吸收谱带发生很小位移,但谱变宽且强度明显降低,来判断 9-蒽甲基氯化铵对 DNA 螺旋的结合^[8b]。另外,溶剂极性尺度也用于考察主、客体复合作用^[9, 10]。



(3) 某些探针在聚集时引发光谱位移和强度变化^[11],如表面活性剂全氟羧酸盐(酯),在形成胶束后, $205 \sim 225 \text{ nm}$ 吸收带的摩尔吸收率明显增加,由此可以确