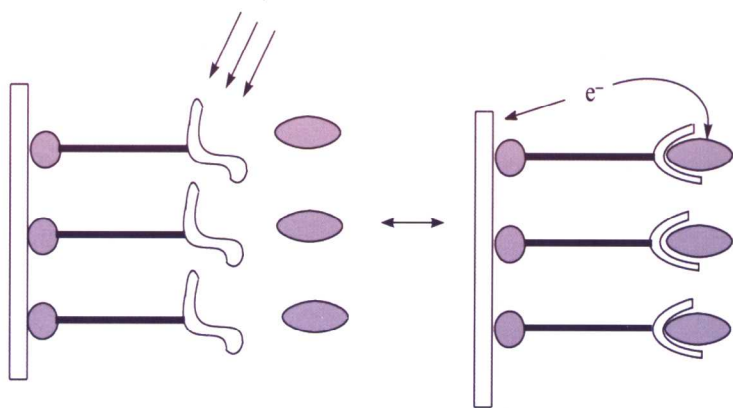


超分子光化学导论

——基础与应用

吴世康 编著



内 容 简 介

自 1978 年法国化学家 Jean-Marie Lehn 提出超分子化学以来,超分子的概念迅速地被人们所广泛接受。与此同时,超分子的概念也被引入到其他的科学研究领域,包括光化学,于是超分子光化学作为一门新的科学门类也就应运而生。本书作者在其国家自然科学基金重点项目研究的基础上,结合国外有关专著,介绍了超分子光化学作为一门新的学科门类其重要的科学内涵和广阔的应用前景。全书共分 8 章,分别是序论——超分子光化学的研究对象和有关领域;分子光化学和光物理基础;超分子的光化学和光物理问题;超分子激发态性质的调节和控制;共价联结超分子光化学体系概述;具有荧光发射能力有机化合物的光物理和光化学问题;分子识别与荧光化学敏感器研究;有机及高分子电致发光材料及器件。

本书可供从事超分子与光化学交叉学科研究的科研技术人员和对此方向有兴趣的读者阅读。

图书在版编目(CIP)数据

超分子光化学导论:基础与应用/吴世康编著. —北京:科学出版社,2005
(现代化学基础丛书 6/朱清时主编)

ISBN 7-03-015873-3

I. 超… II. 吴… III. 超分子结构-光化学 IV. O644.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 075419 号

责任编辑:杨 震 袁 琦 / 责任校对:张 琪
责任印制:钱玉芬 / 封面设计:王 浩

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>

新蕾印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2005 年 8 月第 一 版 开本: B5(720×1000)

2005 年 8 月第一次印刷 印张: 18

印数:1—2 500 字数: 338 000

定价: 45.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈环伟〉)

《现代化学基础丛书》序

如果把牛顿发表“自然哲学的数学原理”的 1687 年作为近代科学的誕生日,仅 300 多年中,知识以正反馈效应快速增长:知识产生更多的知识,力量导致更大的力量。特别是 20 世纪的科学技术对自然界的改造特别强劲,发展的速度空前迅速。

在科学技术的各个领域,化学与人类的日常生活关系最为密切,对人类社会的发展产生的影响也特别巨大。从合成 DDT 开始的化学农药和从合成氨开始的化学肥料,把农业生产推到了前所未有的高度,以致人们把 20 世纪称为“化学农业时代”。不断发明出的种类繁多的化学材料极大地改善了人类的生活,使材料科学成为了 20 世纪的一个主流科技领域。化学家们对在分子层次上的物质结构和“态-态化学”、单分子化学等基元化学过程的认识也随着可利用的技术工具的迅速增多而快速深入。

也应看到,化学虽然创造了大量人类需要的新物质,但是在许多场合中却未有效地利用资源,而且产生了大量排放物造成严重的环境污染。以至于目前有不少人把化学化工与环境污染联系在一起。

在 21 世纪开始之时,化学正在两个方向上迅速发展。一是在 20 世纪迅速发展的惯性驱动下继续沿各个有强大生命力的方向发展;二是全方位的“绿色化”,即使整个化学从“粗放型”向“集约型”转变,既满足人们的需求,又维持生态平衡和保护环境。

为了在一定程度上帮助读者熟悉现代化学一些重要领域的现状,科学出版社组织编辑出版了这套《现代化学基础丛书》。丛书以无机化学、分析化学、物理化学、有机化学和高分子化学五个二级学科为主,介绍这些学科领域目前发展的重点和热点,并兼顾学科覆盖的全面性。丛书计划为有关的科技人员、教育工作者和高等院校研究生、高年级学生提供一套较高水平的读物,希望能为化学在新世纪的发展起积极的推动作用。

朱清时

2005 年 2 月

序 言

在《超分子光化学导论——基础与应用》一书即将完稿之际,有必要对一些与本书写作相关的问题作适当的回顾。自1978年法国化学家 Jean-Marie Lehn 提出超分子化学以来,超分子的概念迅速地被人们所广泛接受。同时,有关的研究工作风起云涌,新的成果层出不穷,有力地推动了学科的系统化及其进步与完善。与此同时,超分子的概念也被引入到其他的科学研究领域,包括光化学,于是超分子光化学作为一门新的科学门类也就应运而生。我们知道,光化学在经过了约半个世纪的发展,已处于一个前进的十字路口:向生物科学的方向发展;或向光电子材料或器件科学方向发展,是许多光化学家所面临的重大抉择。而值得注意的是,上述的两个重要方向都和超分子体系密切相关,于是这就给超分子光化学的出现和崭露头角创造了有利的条件。超分子光化学作为一门新的学科门类,由于其重要的科学内涵和广阔的应用前景,受到人们广泛的关注,目前已经成为众多科学工作者共同关注的科学研究领域。值得注意的是,在超分子光化学发展的过程中,一系列重要的科学问题,诸如光诱导电子转移,人工模拟光合作用的研究,以及不同光功能材料和分子器件的应用等,几乎同步得到迅猛发展。它们之间相互促进、相互影响,有力地推动了超分子光化学的发展,同时使相关学科也得到长足的进步。如通过采用 A-L-B 型的超分子化合物为模型,圆满地解决了由 Marcus 等发展的电子转移理论中,长期未能解决的有关反转区存在的问题。我国的超分子光化学研究也是在这一阶段内,结合对太阳能利用——光电转换问题的研究、分子识别与荧光化学敏感器的研究,以及在微小环境内的光化学反应等问题研究的基础上发展起来的。这里要特别对国家自然科学基金委员会化学科学部对于超分子光化学研究所给予的持续不断的大力资助表示衷心的感谢[自1992年起,作者所在的实验室就获得过两个重点基金的资助:“超分子体系中光诱导电子转移反应的研究”(1992~1996年)和“用于光诱导过程超分子体系的设计及超快过程的研究”(1998~2001年)]。在此,我们必须明确指出:正是有了这样的大力支持,才有可能对这一重要领域开展相应的科学研究,并为我们今天撰写本书创造了基本条件。

全书共分8章,第1章扼要地介绍超分子光化学有关的概念和基本定义,以及它和其他学科间的关系和重要意义。同时也对目前几个颇受关注的方面作了适当的介绍。第2、3章所讨论的主要是有关光化学和光物理的基础问题。具体的说,前者是一般性的光化学基础;而后者则结合与超分子体系(包括界面组装超分子体系)特征相关的光化学基础问题的讨论,如分子内的光诱导电子转移和能量转移

等。由于超分子体系强烈的应用特征,于是对这类体系在性质和功能上的控制和调节问题,受到人们的强烈关注,因此就有了第4章的内容。而后面四章所涉及的都是具体的超分子体系。其中与基础问题关系密切的,如第5章主要讨论的是用于研究光诱导电子转移和能量转移方面的具体超分子体系,而第6章则重点讨论了关于发光化合物的结构和性能关系问题。虽说它并非严格的超分子体系,但它在超分子体系中起到了难以估量的作用。至于最后两章,十分明确,是和一些具体应用体系相关联的问题。

由于超分子光化学涉及广泛的科学问题,同时经分子构筑而得到的超分子体系又具有十分庞大的内容,因此要在—本篇幅不大的导论性书籍中把所有相关内容涵盖,显然是不现实的。因此对某些方面只得忍痛割爱,尚希读者见谅。

在本书的写作中作者参阅了大量有关的文献和专著,特别是 Balzani 和 Scandola 等撰写的《超分子光化学》—书给予了作者很多的帮助。10年前我曾去意大利 Bolonia 大学的 Balzani 实验室工作3个月。虽说是短短的相处,但 Balzani 对工作的热情和对朋友的推心置腹给我留下深刻的印象。在此祝他身体健康,在科学上做出更大的贡献。

我还要感谢我的同事和学生姜永才、杨国强、汪鹏飞、闫正林、李泽敏、刘天军、朱爱平、陈懿、解宏智、史向阳、梅明华、李华平、戴兆华等,正是由于他们的努力工作和所提供的大量数据,为本书的写作增添了重要内容。

在序言结束之际,我要再次感谢国家自然科学基金委员会对本书出版的热情关心和所给予的出版基金帮助。我还要感谢科学出版社杨震等同志的鼓励和支持。没有上述多方面的关心和帮助,本书的顺利出版是难以想像的。

由于本书所讨论的主题涉及广泛的科学领域和庞大的内容,加之作者水平有限,书中错误和遗漏之处在所难免,尚希读者不吝指正,是以为感。

吴世康

2005年5月

目 录

第 1 章 序论——超分子光化学的研究对象和有关领域	(1)
1.0 引言	(1)
1.1 超分子光化学是光化学和光生物学研究中的一个桥梁	(5)
1.2 从超分子的基本定义来看超分子光化学	(6)
1.3 超分子化合物作为科学研究平台和其在各方面的应用	(8)
1.4 超分子光化学在学科上的多样性和它强烈的应用特点	(11)
1.5 电子转移在超分子体系中的重要性	(13)
1.6 金属配合物在超分子光化学体系中扮演着重要的角色	(14)
1.7 界面超分子组装体系的光化学问题	(16)
1.8 在有组织和受限制体系中的光化学研究	(18)
1.9 结语	(22)
建议参考的文献	(23)
第 2 章 分子光化学和光物理基础	(24)
2.0 引言	(24)
2.1 势能面	(25)
2.2 激发态的生成	(28)
2.3 量子产率	(31)
2.4 激发态的衰变和态-态间的跃迁	(31)
2.4.1 辐射衰变	(32)
2.4.2 非辐射衰变和态-态间的跃迁	(35)
2.5 能量转移与光谱增感	(37)
2.5.1 辐射能量转移	(37)
2.5.2 非辐射能量转移	(37)
2.5.3 三重态能量转移和光谱敏化问题	(39)
2.6 光诱导电子转移反应	(41)
2.7 激基缔合物(excimer)和激基复合物(exciplex)	(44)
2.8 光化学稳态反应动力学——荧光猝灭和 Stern-Volmer 公式	(46)
2.9 光化学瞬态反应动力学——闪光光解	(47)
2.9.1 闪光光解技术的基本设备及对所得信号的解析	(48)
2.9.2 闪光光解法测定光化学基元反应的速度常数	(50)

2.10 一些基本的光化学和光物理实验技术	(52)
2.10.1 发射光谱仪及发光光谱的测定	(52)
2.10.2 荧光去偏振技术	(53)
2.10.3 单光子记数技术测定荧光寿命	(55)
建议参考的文献	(56)
第3章 超分子的光化学和光物理问题	(57)
3.0 引言	(57)
3.1 超分子的激发态及其衰变过程	(59)
3.2 光诱导电子转移和有关理论	(62)
3.2.1 均相电子转移	(62)
3.2.2 异相的电子转移	(73)
3.2.3 光诱导的界面电子转移	(77)
3.3 光诱导的能量转移及有关理论	(81)
3.3.1 能量转移的距离依赖性	(82)
3.3.2 能量转移和电子转移间的区别	(83)
3.4 光诱导分子重排	(84)
3.4.1 光诱导质子转移	(84)
3.4.2 光异构化反应	(87)
3.5 结语	(89)
建议参考的文献	(91)
第4章 超分子激发态性质的调节和控制	(92)
4.0 引言	(92)
4.1 光谱水平上的扰动	(99)
4.2 新能级的引入	(102)
4.3 通过对核运动的抑制,来实现调节和控制	(105)
4.4 界面超分子组装体系性能调节的特点	(108)
4.5 结语	(108)
参考文献	(109)
第5章 共价联结超分子光化学体系概述	(110)
5.0 引言	(110)
5.1 共价联结的电子转移超分子体系	(111)
5.1.1 以卟啉类化合物为活性组分的体系	(119)
5.1.2 以金属配合物为活性组分的体系	(122)
5.2 共价联结的能量转移超分子体系	(130)
5.3 有关光致结构变化的超分子体系	(132)

5.4 结语	(135)
参考文献	(136)
第6章 具有荧光发射能力有机化合物的光物理和光化学问题	(139)
6.0 引言	(139)
6.1 基本概念	(140)
6.2 有机化合物光致发光过程的讨论	(141)
6.3 典型化合物——芪(stilbene)激发态的衰变问题	(144)
6.4 具有反式苯乙烯类结构的发光化合物	(150)
6.4.1 化合物分子内电荷转移和发光的关系	(150)
6.4.2 分子结构的受阻和桥键的引入	(151)
6.5 扭曲的分子内电荷转移问题	(156)
6.6 环境因素对有机化合物发光行为的影响	(162)
6.6.1 溶致变色效应	(162)
6.6.2 溶剂极性大小的标尺	(165)
6.7 有机化合物发光行为和溶剂极性的关系	(170)
6.8 发光化合物的分子构象和发光行为的关系	(174)
6.8.1 吡唑啉(pyrazolin)化合物	(174)
6.8.2 苯乙烯基吡嗪化合物结构受阻与其发光行为的研究	(176)
6.8.3 氧镨盐化合物的发光问题	(179)
6.9 结语	(181)
参考文献	(181)
第7章 分子识别与荧光化学敏感器研究	(185)
7.0 引言	(185)
7.1 分子接受体的原理和设计	(186)
7.1.1 阳离子接受体	(186)
7.1.2 阴离子接受体	(191)
7.1.3 中性分子接受体	(201)
7.2 中继传递的机制和设计	(206)
7.2.1 光诱导的电子转移机制	(207)
7.2.2 光诱导的能量转移机制	(212)
7.2.3 因构型转变而引起发光变化的机制	(215)
7.2.4 其他的作用机制	(217)
7.3 信息输出用的报告器	(221)
7.3.1 稠环类芳香化合物	(222)
7.3.2 分子内共轭的电荷转移化合物	(223)

7.3.3 金属-中心激发态为发光光源的体系	(226)
7.4 敏感器的一些新进展	(227)
7.5 结语	(230)
参考文献	(231)
第8章 有机及高分子电致发光材料及器件(OLED及PLED)	(235)
8.0 引言	(235)
8.1 有机电致发光器件的基本原理	(237)
8.1.1 载流子的注入	(238)
8.1.2 电荷或载流子的传输	(243)
8.2 OLED材料的聚集态结构及对器件功能的影响	(245)
8.3 用于OLED的不同有机化合物材料	(248)
8.3.1 空穴传输材料	(249)
8.3.2 电子传输材料	(252)
8.3.3 OLED用的发光材料	(251)
8.4 高分子电致发光材料	(260)
8.5 三重态发光问题	(264)
8.6 结语	(273)
参考文献	(273)

第 1 章 序论——超分子光化学的研究对象和有关领域

1.0 引 言

分子光化学研究,经过约半个世纪的发展,今天已处于一个需决定走向何处的十字路口。当前光化学研究的基本状态是:一方面,千百万种不同的有机化合物,配位化合物以及有机金属化合物的光化学和光物理过程已得到详细的阐述。同时,现有的理论方法已能对某些重要分子体系的激发态结构、能量以及其动态学问题做出合理的估计。而另一方面则是对呈现于自然界生命组织中的光化学过程,虽对其复杂性已有了更多的揭露和认识,但对它们真实的状况,还处于未充分了解的阶段。可以看出:在分子光化学和生物光化学间还有一个尚未深入研究的巨大空间,值得进一步开拓和发展。事实上,这一空间,可以明确地说,应当由超分子光化学的研究来加以填补。

对于光化学今后发展的另一种看法是:光化学除了应向生物和环境化学方面发展外,还应当向光/电子器件和光子/电子学的方向发展,准确地说应向有机的光子/电子学方向发展。对于这一看法,我们可简单的从近 20 年来有机光/电子材料科学的迅速发展中得出结论。有机光/电子材料科学的兴起,显然和社会的需要(如能源和信息行业)密切相关,但科学理论的发展,如光诱导的电子转移和电荷转移以及超分子化学和光化学的进步,在推动有机光/电子材料发展中的作用也是有目共睹的。从上述的两个发展方向中可以看出,无论是前者对生物光化学的研究,或是后者对光/电子材料和器件的研究,它们涉及的多是复杂体系的问题,都是属于有组织的,或由简单物质构筑而形成的复杂体系或器件实体中的问题。显然,其中讨论的光化学问题离不开超分子研究的范畴,或明确地说所涉及的问题应归属于超分子光化学。

超分子化学这一名词是在 1978 年由法国化学家 Jean-Marie Lehn 所提出的。超分子化学的定义,按当时 Lehn 的说法是“chemistry beyond the molecule”。具体地说:超分子化学的研究,相对于研究以共价键联结的分子化学,是以研究分子(或组分)间非共价键联结的分子聚集体的化学。其内容包括它们的制备、组成、构成的机制和驱动力以及它们在各方面的应用。事实上,在超分子的基本定义中已暗含着超分子化学研究的是分子间的相互作用和其聚集问题,因此,超分子化学的中心概念应是分子的组织化(organization)问题。在生物体系中,分子的聚集和组织,

可使它们构成适当的体系,并呈现出特殊的功能。例如,自然界光合作用功能的出现并不是所含各组分的简单集合,而是这些组分通过适当而有规律的组织,使之能实现诸如电子转移和电荷分离的功能,更为重要的是组织起来的体系内组分的排列和相对取向,以及所形成的不同活性组分间的隔离等。因此在超分子化学中人们所着重注意研究的就是体系中组分的组织以及彼此间的相互作用,以及由此而使体系表现出来的种种不同功能特征。根据上述看法,超分子光化学就应是以研究上述超分子体系中的光化学为其宗旨和主要目的。

物质的结构与性能关系问题是化学科学中一个永恒的研究题目。显然,超分子的性质是与构成超分子诸组分的性质相关,同时也和各组分是通过何种组织形式而构筑形成相关。因此,超分子光化学所研究的,应是如何来构筑一种具有特定组织结构形式的超分子体系,同时所构筑的体系还应具备人们所期望的、特定的性质或功能。

光与超分子体系间的相互作用首先表现在:光作为一种能量,可以被体系中某一特定组分所吸收,形成了该组分的激发态,以及随之而来的后继过程,包括体系内激发组分与其他组分间的相互作用及其过程等。因此,超分子光化学所研究的应是上述诸过程的细节,特别是反应过程的热力学驱动力,以及各种过程的动态学等问题。

超分子化学的发生与发展,是与人类研究自然现象获得的启示密切相关,因此在超分子光化学的研究中也继承了这一优良传统,向自然界学习和模拟以不断深化对问题的认识,于是超分子的设计问题就展现在我们面前。由于超分子体系有它本身在组织、结构上的特殊性,以及功能上的要求,因此,在研究设计中就出现了所谓的对驱动力的考虑,多种功能的协同,以及作用能力的调节和控制等一系列的研究课题,使光化学研究在更加广泛和深入的范围内得以展开。

下面可以进一步对以共价键联结的超分子体系问题作较详细的说明。一种最简单的分子内光诱导电子转移体系可通过以“共价键联结的电子给体与受体”超分子化合物(简称为 A-L-B)来加以表示。式中的 A、B 为活性组分,而 L 则为以共价联结的“桥”键结构,用以隔离活性组分。虽说它们具有共价的结构,但由于 L 并非共轭的,因而所构成的体系在 A、B 之间也只是弱的相互作用(或弱扰动)。因此,这类(A-L-B)化合物在其性质上应和以弱相互作用而使 A、B 聚集构成的超分子体系(A \cdots B)基本相同。至于其间的差异,可以注意到,前者比后者有着好得多的组织状况,如 A-L-B 中的联结体 L 有着明确的结构特征,包括其性质和尺寸长度等;而后者,虽也存在着彼此间的聚集或靠拢,但不同体系的匹配程度有所不同。因此这种以共价键联结的诸活性组分(如电子给体与受体组分)所形成的超分子化合物在超分子光化学中占有十分重要的位置。它可发展成为一种研究平台,通过它可以对一些重要的科学问题,包括诸如人工模拟光合作用,电子转移理论的研究

等方面进行深入的工作。这里可以看出,超分子光化学是一个较宽的科学研究领域,它可在不同方面,包括基础科学问题的研究以及应用方面,特别在先进材料、光/电子材料和器件等方面发挥重要作用。

在讨论超分子光化学以前,可根据超分子的定义将超分子体系从结构与组织上,大体区分为如表 1-1 所示的几种情况。

表 1-1 从结构与组织上对不同超分子体系的简单分类

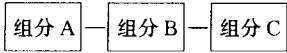

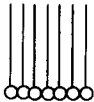
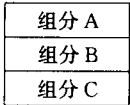
序号	结构	组织	说明
1		分子体系	以 σ 键联结组织的多组分超分子化合物
2		分子体系	以弱作用力构成的主/客体超分子体系
3		分子聚集体系	以弱作用力构成的分子聚集体系
4		不同组分薄膜的 组合或界面超分 子体系	以弱的或其他作用力构成的界面 组合体系

表 1-1 中将超分子体系粗略地分为四类:

(1) 通过共价结构形成的多组分超分子化合物

它是由多个独立的分子组分,经共价键相互联结而形成。可以看出,这类化合物虽不是由弱的相互作用联结而成,但由于组分间是由非共轭的共价联结,分子各组分间仍保持其相对的独立性,而不受或受到很轻微的相邻组分的扰动,因此这类化合物的各个组分在原则上仍保持组分所原有的光谱特征。但是,它在整体上则具有超分子体系的特征和功能。

(2) 典型的、分子聚集型的超分子体系

它是由不同的组分通过弱相互作用而构成的,如表 1-1 中列出的所谓“主/客”的超分子体系就是一例。这类超分子体系内容极其丰富,有关这方面的材料已有许多专著给予详细的叙述。以分子识别为例,其中讨论的主要就是通过弱相互作用实现主体和客体分子间的专一性结合。这一问题的内容丰富,仅以“主/客”体系为例,得到广泛应用的主体化合物就不胜枚举,如冠醚、环糊精、杯芳烃等。

(3) 分子聚集体系

这里讨论的分子聚集体系是以相同分子通过弱相互作用而聚集形成的体系。研究得最为清楚的是表面活性化合物分子在不同溶剂中的胶束形成。具有两亲性

质的(亲水,亲油)表面活性化合物分子可以自发的,或通过自组装(self assembly)过程形成胶束。它们可以由同一种分子(表面活性剂)所组成,也可以由多种不同分子构成具有特定结构和功能特征的聚集体,包括胶束、囊泡、脂质体、LB膜及双层膜(BLM)等。在这类聚集体系(或膜)中嵌入不同结构和功能特征的其他分子,可以构成具有功能性的囊泡或薄膜,这是生物科学中极其重要的问题。这类分子聚集体系具有相对稳定的聚集结构,它可构成某种具有一定尺寸的微小环境,或具有限制性的组织。正因如此,它可实现和完成在某些分子溶液中所不能完成的特殊化学过程。

(4) 薄膜或界面组装的超分子组合体系

它是由化合物分子在不同基体上的吸附,或沉积构成单层或多层的薄膜体系或器件。体系中各层之间可有不同的联结方式(如化学联结或物理化学联结等),受制于各层材料的分子结构,所带基团及分子构型等,从而构成相对稳定的薄膜或界面组装体系。将这类体系看作一种具有超分子结构性质的体系应认为是合理的,因为它们不仅在结构和组织上和上述的几种超分子体系近似,而且在功能以及研究方法上也有类似之处。当然,由于凝聚体系的特殊性,它和分子体系间存在一定的差别。在对这类体系的研究中,层/层界面(interfacial)以及各层间的相互作用和影响(包括能量转移和电子转移,以及层/层界面上存在的势垒对器件内载流子运动的影响等)应成为这类体系研究的主要方面。

从上列不同超分子体系的组织特征出发,可对超分子光化学和一般分子光化学间的差异,特别是超分子光化学应着重研究方面,提出一些看法。

考察上列的四种体系,应该认为:只有第一类体系属于超分子化合物,而其他几种则或为两个组分构成的复合物(complex)(如主/客体系),或为聚集体或凝聚态体系。因此,在超分子光化学中,对于第一类体系(A-L-B)主要讨论的是活性组分A或B在受光激发后所引起的种种物理与化学问题。包括不同组分间的相互作用、作用过程的性质和机制以及体系内各组分激发态的调节和控制等。对于第二类体系,其中的主体组分往往是惰性的,因此对于这类体系的讨论,常侧重于客体组分因空间的限制而引起在特殊环境条件下的光物理和光化学行为的变化,这是近年来颇受关注的一个研究项目。另外,从超分子聚集体系及其功能特征的研究看,双层膜(BLM)中不同嵌入组分间的光诱导反应和相互作用,以及在界面组装和薄膜组合体系内各层间光/电化学过程的发生和控制及其对功能的影响等,都是近年来在光化学研究中出现的特殊问题,也是超分子光化学研究中应当注意的新方向。应当指出,超分子化学中所出现的问题,给光化学研究的进一步发展提供了新的契机和内涵,同时也给超分子光化学这一领域的发展和完善提供了机会和内容。

下面将从几个方面对超分子光化学研究的特征和特点,一些重要的研究体系

和问题以及与超分子光化学相关的学科领域等作扼要的介绍,希望能给读者提供一个对超分子光化学研究轮廓性的认识。

1.1 超分子光化学是光化学和光生物学研究中的一个桥梁

由于生物化学,特别是生物物理学研究的进展,或是说将物理科学的研究手段引入到生命科学研究之中,使人们对发生于生物机体内的化学和物理问题,特别是有关结构与功能以及体系与反应活性等的关系问题有了新的认识上的飞跃。这就不仅为生物学家提供了新的研究工作视野和认识深度,同时也为化学家和物理学家们提出了一大批新的科学问题,使人们对在复杂和特殊环境中的化学反应,有了新的认识和体会。所有这些为超分子化学的出现,提供了重要的物质基础。

由于“光”作为自然界的基本能源,以及它在自然界生物体系发展和进化过程中的重要作用,因此光对于自然界的影响很早就为人们所了解。而“光”对于植物生长的关系——光合作用问题,也很早被人们所关注,于是就有了“光生物学”的出现。随着光化学研究的进展,特别是人们对于自然界复杂的光化学过程有了越来越多的揭示和认识,对人工合成光合作用的研究也提到日程上来。显然,这一研究不仅为开发新能源具有重要意义,而且对于揭示某些自然界的奥秘也起到重要的作用。当然,要真正完全的了解它们尚有一段艰苦的路程,还需人们做出很大的努力。

在对光化学和光生物学的研究中,特别重要的是认识到在光化学和光生物学间,存在一个巨大而还未深入探索的领域。这一领域可看作是深入研究光生物学的一个重要的门坎和途径,也可看作是人类模拟和利用自然界复杂生物功能的一个合理切入点。这就是我们在这里要讨论的超分子光化学。

超分子光化学的产生是在光化学知识的长期积累,以及人们对于生物体系和其功能的认识不断深化的基础上而发展起来的。因此也可以说,超分子与超分子光化学是人们在研究自然并向自然界学习的结果。超分子研究有它自己的重点,人们常说超分子体系的三大科学问题是:分子识别、分子输运和化学反应。实际上,这三点就是人们长期在对生物体内某些过程研究的基础上而提出的。其中的“分子识别”和“化学反应”应当说是人们对酶系统的研究和认识基础上发展起来的。“酶”对于底物分子的特征和专一性识别,使人们对这种以不同弱相互作用力为机制的“识别”形式,有了深刻的认识。而“酶”对于底物分子的高效反应特征,使人们认识到当化合物分子处在超分子的条件下时,因各种不同力的存在和作用,可导致出现分子键的弱化和易于发生分解反应等重要结果。这里可以看出,在超分子化学概念形成中,生物科学所起到的重要作用。从生物科学的观点看,最重要的反应类型是天然产物的选择性聚集,进而形成分子配合物、膜以至细胞。可以这

样说,生物体内细胞的生成,酶-辅酶-底物配合物的形成及其催化反应,以及药物和生物受体间的相互作用等均是生物体内不同物种间选择性的作用结果,而其间的驱动力就是它们间存在的各种不同的弱相互作用。生物反应的另一特点是反应的环境效应,它包括环境的极性及其形态和尺寸。经过长期演化而构成的生物体环境内的结构和极性,决定了体内存在的各种不同物种的分布和运转。亲水环境以及由细胞与生物大分子所构成的弱极性空腔,是使生物反应之所以具备定域选择和立体选择效应的关键所在。在生命科学的发展过程中存在着一个有趣的现象,这就是人们对研究和考察的对象,逐步的从大变小,而近年来则出现由小变大的趋向。研究考察对象由宏观发展到微观,从细胞水平发展到分子水平应认为是科学研究工作的进步,而研究对象或研究的着眼点则由小变大,如由分子水平发展到超分子水平,也是因为科学的进步。这说明人们已认识到,在生命体内由弱的相互作用所引起的分子聚集问题具有十分重要的作用。

因此,将超分子光化学的研究说成是在光化学和光生物学研究间的一个桥梁,应认为是非常合适的。正是通过了这一桥梁使我们不仅加深了对自然界所存在体系的结构、功能以及作用机制的认识,并且还向自然界学习到许多重要而值得借鉴的思想和方法,使我们的实际工作得到很大的提高。

1.2 从超分子的基本定义来看超分子光化学

上面已经提到,以 σ 共价键联结的、由多个组分所构成的超分子化合物,其每个组分所固有的特征在超分子体系中依然保持着。这是由于超分子内的各个组分是通过共价键联结而组合起来,因而组分与组分间仅存在着轻微的相互扰动。但由于它们是组织起来的,因此从多组分的超分子化合物整体来看,其性质不应是各个组分性质的简单加和。在这里,重要的应是与超分子体系内几个组分间所发生的一些与过程相关联的问题。例如,组分间的转移过程,如电子转移或能量转移等;几个组分间的合作或协同效应,如超分子可通过合作效应来完成某项高级的功能等。正是因为存在着上述的这些过程,因此就导致了体系内独立组分原有特征和性质的弱化或消失,而出现一些完全新的超分子整体性质。严格地说,这种转移和协同过程不仅存在于以 σ 共价键联结而构成的超分子化合物中,它同样可在诸如上述的主/客超分子体系,以及其他以聚集体形式构成的超分子凝聚态结构等场合中出现。当然从对化合物研究的角度看,上述第一类体系的超分子光化学研究,应当说是最典型的。因此可以说,通过对这些不同超分子结构体系内、组分与组分间的光化学和光物理问题的研究,构成了超分子光化学的基本内容。

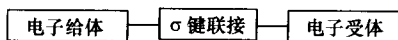
从光化学研究的角度来看超分子可立刻想到:超分子光化学和分子光化学究竟有哪些异同?显然,分子光化学主要是研究化合物分子在光照激发后,随之而产生

生的光物理和光化学问题,其中包括激发分子的单分子光物理和光化学问题,当然也包括激发分子和体系中其他基态分子间发生的双分子反应和某些过程(如荧光猝灭)等。对于具有多组分的超分子体系,因其组分间相互隔离,其间仅有微小的扰动,这表明各个组分有着自己独立定域的电子构型。因此,它们在光的照射下各组间的作用似乎应和不同分子处于混合溶液中的情况相似。然而实际情况是,由于在超分子体系中分子间存在着一定的组织或合理的序列排布,因此组分间的相互作用就和混合溶液中的情况不同,它强烈地表现出因组织起来而出现的超分子特征。这表明,由独立组分构成并具有合理排布而组织起来的超分子体系,有着其特殊的研究价值。

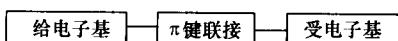
上面的讨论还表明:对于超分子体系的光化学问题,其研究重点应放在体系内激发组分和不同基态组分间的双分子反应上。在这类双分子反应的研究中,特别是对 A-L-B 超分子化合物中的 A 与 B 间相互作用研究,必须认真注意组分间联结体 L 的性质和长度。在长链的情况下,要注意联结链的刚性程度不同而分别加以处理。对于以柔顺链联结的体系,因柔顺性而易于导致链的构象变化,从而可引起活性组分间距离的改变,因此,对这类体系的转移过程应按所谓的“through space”方式考虑。相反,对于以刚性链联结的体系则应以“through bond”的方式加以考虑。另外,还应注意,如这种转移过程的动力学常数不能和激发态的单分子衰变过程相竞争,则发生的将是超分子中激发组分的单分子衰变。由此可以看出,这种由若干个独立的分子组分经共价键或以其他弱分子作用力构成,并保持各组分固有性质不变的超分子体系的光化学过程和反应,将是十分复杂的。而对于这类体系的光化学和光物理问题研究,就是所谓的超分子光化学。从上面的讨论可大体看出,超分子的性质既和分子中存在的组分性质相关,也与分子中组分间可发生的某些过程相联系。因此,超分子光化学研究的一个主要内容,将是研究在“光”的照射下而引起的,超分子体系内不同组分间所发生的反应,和相关过程中出现的种种问题。

这里还有必要对另一类和上述 σ 共价键联结的超分子化合物相似但并不相同的化合物体系作一简要说明。比较下列的两类化合物可以看出,二者十分相似,但却是完全不同的两类化合物。

超分子化合物
电子定域体系:



非超分子化合物
电子离域体系:



第一种化合物是以 σ 键联结的两组分间不共轲的超分子化合物,而另一个则是共轲的非超分子化合物。前者的两个组分各自定域,相互间仅有微小扰动。而后者的两侧基团系通过 π 键联结而相互共轲,形成一个彼此间有甚大扰动或整个分子电子离域的大共轲体系。由于两个化合物的两侧分别为电子给体、电子受体以及给电子基团和受电子基团,因此它们可分别称为光诱导的电子转移 (electron transfer) 化合物,以及共轲的光诱导电荷转移 (charge transfer) 化合物。对于前一个体系,在光照下可因发生光诱导的电子转移而使激发组分的荧光猝灭,并进而发生电荷分离,形成阴离子自由基和阳离子自由基,成为光/电转换研究中的重要模型体系。而后者则因是共轲结构,仅能发生光诱导的电荷转移,或部分的电子转移,从而成为一类重要的发光化合物(图 1-1)。这后一类化合物虽说并非超分子化合物,但它在超分子光化学中仍占有重要的位置,我们将在以后的章节中对它作专门的介绍。

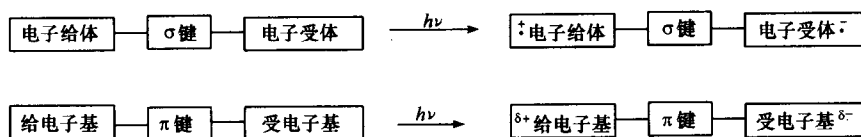


图 1-1 两种体系在光照下所发生的变化

可以指出,超分子光化学的主要内容之一就是这类特殊化合物或体系在受光照激发后所引起组分间的各种变化,包括光物理和光化学变化以及相关的后继反应等。诸如光诱导的电子转移、能量转移、质子转移以及异构化等问题的研究。

要特别指出的是,由于超分子化合物在结构上的特殊性——它既有“组织”性又有“独立”性,因此超分子化合物体系在一定意义上可作为一种特殊的“研究平台”,例如在研究光诱导电子转移问题上,为证实 Marcus 的电子转移理论,避免因分子扩散而难以得到理论上预示的反转区存在的实验证据,科学家们就采用了超分子化合物这一平台,顺利地解决了这一问题。从而使超分子化学在解决某些基础理论问题上崭露头角,起到很好的作用。有关这类超分子化合物在许多场合中所起的重要作用,将在本书的以后章节中提供更多的例证。

1.3 超分子化合物作为科学研究平台和其在各方面的应用

前面已提到,当超分子化合物 A-L-B 内的活性组分之一受光照激发,可以引起组分间某些过程的发生。包括组分间的转移过程(如能量转移,电子转移等)以及使某种合作或协同效应发生。对于一种功能材料来说,特别当它在完成一项复杂的功能时,往往需要多种部件的合作或协同。以人工模拟光合作用体系