

用能量转移探测萘-蒽二元分子体系的构象变化*

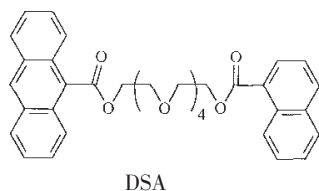
江 华 许慧君

(中国科学院化学研究所, 分子科学中心, 北京 100080)

摘要 合成了一个带有末端取代的能量给体-萘和能量受体-蒽的开链冠醚(DSA). 吸收光谱表明两个发色团之间在基态时没有相互作用. 选择性激发萘观察到萘的荧光强度下降, 同时伴随着蒽的发射增强, 表明发生了从萘至蒽的单重态-单重态能量转移. 能量转移效率受溶剂极性的影响. 可以认为在极性小的溶剂如苯中 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 单元中的中心C-C键主要以反式存在, 而在极性大的溶剂如乙腈中则以邻交叉式为主. 因此, 开链冠醚末端取代的萘和蒽之间的距离随着溶剂极性的增大, 能量转移效率却随之降低. 表明能量转移可以用于探测以柔性配体键连接的给体-受体体系在不同极性溶剂中的构象变化特性.

关键词: 能量转移, 构象变化, 开链冠醚, 二元分子体系, 萘, 蒽

在能量转移的研究中, 给体和受体之间的连接基(spacer)非常重要^[1]. 当连接基为刚性结构时, 给体和受体之间的距离是固定的; 当连接基为柔性链时, 给体和受体之间的距离是可变的, 它随着溶剂极性的变化而改变. 本文设计合成了能量给体-受体二元分子体系 1-(1-萘甲酰氧基)-14-(9-蒽酰氧基)-3, 6, 9, 12-四氧十四烷(DSA), 其中以 α 位取代的萘为能量给体, 9-位取代的蒽作为受体, 给体和受体通过聚乙二醇链连接起来. 由于聚乙二醇的构象变化与溶剂的极性有关, 因此, 可以通过改变溶剂的极性来控制给体和受体之间的距离和相对取向. 为此利用光诱导能量转移探测溶剂对开链冠醚构象的影响.



1 实验部分

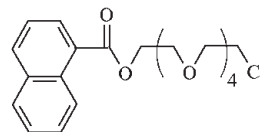
1.1 实验方法

所用的溶剂经检测确认无干扰后使用. 将样品配制成 $10^{-5} \sim 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液. 荧光测定

时, 一般选择发射和激发的狭缝为 $5/2.5 \text{ nm}$, 溶液在激发波长处的吸光度小于 0.1.

1.2 化合物的合成

(1) 1-氯-14-(1-萘甲酰氧基)-3, 6, 9, 12-四氧十四烷



向 50 mL 的三口烧瓶中, 加入 0.85 g α -萘甲酸、4 g 二氯五甘油醇和 10 mL DMF, 搅拌下加热至 80°C , 在 0.1 g KF 催化下反应 18 h 后, 减压蒸馏除去 DMF, 剩余物用乙酸乙酯溶解后, 过滤, 在将溶剂除去后用硅胶柱层析(淋洗剂: 乙酸乙酯/石油醚 = 3/2)得到油状物 0.8 g. IR 测定, 以 KBr 压片, 测得如下波数 (cm^{-1}) 的峰: 3055, 2950, 2873, 1715, 1279, 1245, 1198, 1133, 785. ^1H NMR 测定, 以 C_6D_6 为参比物, 得到化学位移 (δ) 分别为: 7.29 ~ 8.20(7H, m), 4.43(2H, t), 3.45 ~ 3.56(18H, m). MS(EI), m/z : 366 (M^+).

(2) 1-(1-萘甲酰氧基)-14-(9-蒽酰氧基)-3, 6, 9, 12-四氧十四烷(DSA).

向 25 mL 的三口烧瓶中, 加入 30 mg 9-蒽甲酸、50 mg 1-氯-14-(1-萘甲酰氧基)-3, 6, 9, 12-四

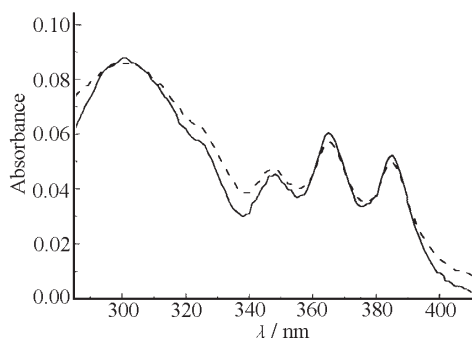


图1 DSA在苯溶液中的吸收光谱

Fig. 1 Absorption spectra of DSA and model compound in benzene

solid line for absorption spectra of DSA, dash line for absorption spectra of model compound

氧十四烷和 5 mL DMF, 搅拌下加热至 80 °C, 在 50 mg KF 催化下反应 18 h 后, 减压蒸馏除去 DMF. 剩余物用乙酸乙酯溶解后, 过滤, 再将溶剂除去后用硅胶柱层析 (淋洗剂: 乙酸乙酯/石油醚 = 1/1) 得到油状物 70 mg. IR 测定, 以 KBr 压片, 测得如下波数 (cm^{-1}) 的峰: 3056, 2951, 2873, 1715, 1278, 1244, 1201, 1132, 785. ^1H NMR 测定, 以 C_6D_6 为参比, 得到化学位移 (δ) 分别为: 9.45 (1H, s), 7.20 ~ 8.55 (15H, m), 4.59 (2H, t), 4.45 (2H, t), 3.42 ~ 3.60 (16H, m), MS (EI), m/z : 552 (M^+).

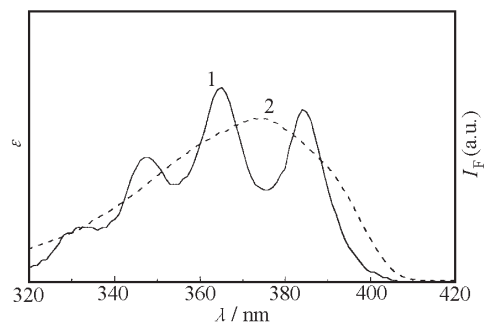
2 结果与讨论

2.1 紫外光谱

测定了 DSA 的苯溶液及其相同浓度 (摩尔比为 1:1) 的 α -萘甲酸乙酯和 9-蒽甲酸乙酯混合溶液的吸收光谱 (图 1), 从图 1 可以看出, DSA 的吸收光谱和它的模型化合物的吸收光谱基本相同, 表明在基态时, DSA 的分子内没有相互作用. DSA 的乙腈溶液的吸收光谱与苯溶液的相似.

2.2 荧光光谱

对 Förster 机理而言, 两个分子之间能否发生能量转移, 最主要的一个条件就是一个分子的荧光光谱和另一个分子的吸收光谱之间是否存在重叠部分. 如果能量给体的荧光光谱和能量受体的吸收光谱之间不存在重叠部分, 两个分子间不可能发生能量转移, 当二者的光谱存在重叠时, 从理论上可以判

图2 α -萘甲酸乙酯的荧光光谱和 9-蒽甲酸乙酯的吸收光谱 (苯溶液)Fig. 2 Fluorescence of ethyl α -naphthoate and absorption of ethyl 9-anthroate in benzene

1) absorption of ethyl 9-anthroate, 2) fluorescence of ethyl α -naphthoate

断它们之间能够发生单重态能量转移. 图 2 是 α -萘甲酸乙酯荧光光谱和 9-蒽甲酸乙酯吸收光谱, 可以看出 α -萘甲酸乙酯荧光发射正好和 9-蒽甲酸乙酯的吸收光谱重叠, 而且重叠的程度很大, 因此我们认为 α -萘甲酸乙酯和 9-蒽甲酸乙酯之间能够发生能量转移, α -萘是能量给体, 蒽是能量受体.

分别用 300 nm 的光激发二元分子 DSA、等摩尔浓度 α -萘甲酸乙酯和 9-蒽甲酸乙酯混合物和单分子 9-蒽甲酸乙酯的苯溶液, 测得它们的荧光光谱 (图 3), 从图 3 的光谱变化可以看出, 等摩尔的模型化合物在 355 nm 处有较强的荧光发射峰, 它是模型化合物 α -萘甲酸乙酯的荧光发射, 而在 450 nm 处有很弱的荧光, 它和单分子 9-蒽甲酸乙酯的荧光强度相当, 这表明几乎没有发生分子间的能量转移; 而二元分子 DSA 中 α -萘的荧光明显下降, 这说明了二元分子内 α -萘的荧光被猝灭, 且在 450 nm 处观察到一个很强的蒽的荧光发射峰, 我们认为发生了分子内能量转移.

为了比较溶剂的极性对 DSA 分子内能量转移的影响, 我们测定了 DSA 分子在不同比例的苯-乙腈混合溶剂中的荧光光谱, 图 4 是激发二元分子 DSA 中的萘并在 455 nm 处归一化后的荧光光谱. DSA 分子有两个荧光发射峰, 其最大峰分别位于 355 nm 和 455 nm 附近, 其中 355 nm 处的荧光属于萘发生部分猝灭后的荧光, 而 455 nm 左右的荧光为蒽发射的荧光. 从图 4 看出, 随着溶剂极性的下降

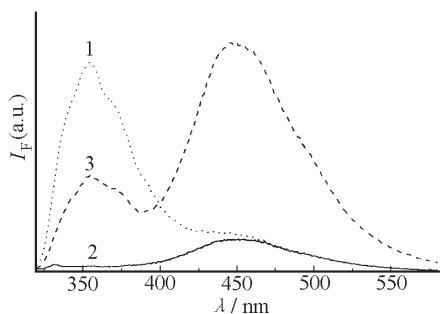


图3 DSA、9-蒽甲酸乙酯和等摩尔浓度 α -萘甲酸乙酯和9-蒽甲酸乙酯混合物苯溶液的荧光光谱

Fig. 3 Fluorescence of DSA, ethyl 9-anthroate and mixture (1:1) of ethyl α -naphthoate and ethyl 9-anthroate in benzene ($1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 1) mixture (1:1) of ethyl α -naphthoate and ethyl 9-anthroate, 2) ethyl 9-anthroate, 3) DSA, $\lambda_{\text{EX}} = 300 \text{ nm}$

(乙腈 \rightarrow 苯), 萘的荧光强度随之下降, 这是由于能量给体和受体之间的距离变短, 能量转移效率增大的缘故。

能量转移有两种机理即电子交换和偶极-偶极作用^[2], 一般认为通过键的电子交换能量转移要求给体和受体间的连接链具有高度的不饱和性, 此时, 连接链的 HOMO 和 LUMO 之间的能级比较接近, 可以成为电子交换的途径; 相反, 如果连接链是饱和的, HOMO 和 LUMO 之间的能级差比较大, 类似于绝缘体, 电子不可能通过饱和的连接链进行转移^[3-7]. 分子模型 EHMO 计算了 $\text{Me}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_5\text{OMe}$ 的 HOMO 和 LUMO 之间能级差 (32 eV) 和 $\text{Me}(\text{CH}_2)_{16}\text{Me}$ 的 HOMO 和 LUMO 之间能级差 (41 eV) 相当, 因此, 可以认为通过链进行的能量转移可以忽略不计^[1], 我们认为 DSA 分子也是通过偶极-偶极作用即 Förster 机理进行能量转移的。

根据 Förster 理论, 能量转移效率 T 为:

表1 DSA 能量转移的有关光物理参数

Table 1 Photophysical data of energy transfer

Solvent	Overlap integral (J) $\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^6$	Φ_0	R_0/nm	T^a
benzen	7.1×10^{-12}	0.1	2.08	0.74
CH_3CN	9.6×10^{-12}	0.1	2.25	0.60

a) fluorescence quantum yield using anthracene as standard $\Phi = 0.27$ in benzene $\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$ ^[8]

b) T is efficiency of energy transfer

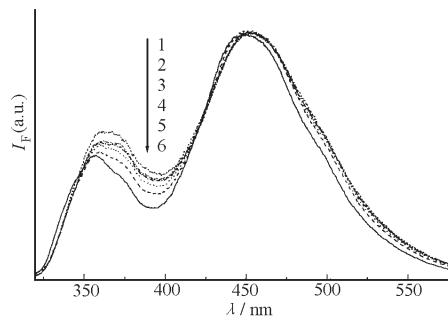


图4 DSA 在苯-乙腈混合溶剂中归一化后的荧光光谱

Fig. 4 Normalized fluorescence of DSA in mixed benzene/acetonitrile solvents proportion of benzene/acetonitrile: 1) 100:0, 2) 80:20, 3) 60:40, 4) 40:60, 5) 20:80, 6) 0:100; $\lambda_{\text{EX}} = 300 \text{ nm}$, normalized at 455 nm

$$T = \frac{(R_0/R)^6}{1 + (R_0/R)^6} \quad (1)$$

其中 R 为能量给体和受体之间的距离, R_0 为能量转移效率为 50% 时能量给体和受体之间的距离

$$R_0 = \frac{9 (\ln 10) K^2 \Phi_D J}{128 \pi^5 N^4} \quad (2)$$

其中 Φ_D 是在没有受体时的给体的荧光量子产率, K^2 是取向因子, 一般在溶液中取 K^2 为 2/3, N 是 Avogadro 常数, n 是溶剂的折光率, J 是重叠积分, 可通过下式求出:

$$J = \frac{\int F(\lambda) \varepsilon(\lambda) \lambda^4 d\lambda}{\int F(\lambda) d\lambda} \quad (3)$$

其中 $F(\lambda)$ 为给体在波长 λ 处的荧光强度, $\varepsilon(\lambda)$ 为受体在波长 λ 处的摩尔消光系数. 图 2 是 α -萘甲酸乙酯苯溶液的荧光光谱和 9-蒽甲酸乙酯苯溶液的吸收光谱, 从图 2 看出二者在苯溶液中的重叠积分较大。

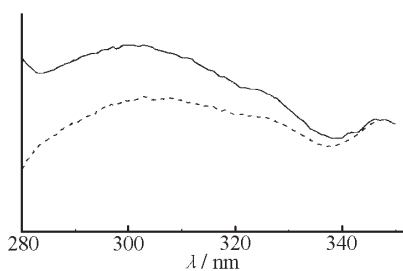


图5 DSA在苯溶液中吸收光谱和荧光激发光谱的比较(未校正)

Fig. 5 Comparison of excitation spectra and absorption spectra of DSA in benzene

emission wavelength 455 nm, normalized at 345 nm; solid line for absorption spectra and dash line for excitation spectra

分子内单重态能量转移效率 T 可以通过 DSA 的激发光谱与它的吸收光谱的差异求得. 固定荧光检测波长为 455 nm, 测定 DSA 的荧光激发光谱, 将二元分子的激发光谱和它的吸收光谱在 345 nm 处归一化, 二者的面积之比即为能量转移效率. 图 5 为 DSA 在苯溶液中归一化后的光谱.

DSA 在苯和乙腈溶液中能量转移的有关参数列于表 1.

根据公式 (1) 和表 1 中数据, 可以计算出 DSA 在单纯的苯和乙腈溶液中给体和受体之间的距离 R 分别为 1.75 nm 和 2.1 nm. 分子模型计算的结果表明, 当 DSA 分子处于完全伸展时的距离为 2.45 nm. 从结果来看, 随着溶剂极性的增加聚乙二醇链逐渐伸展, 从而 DSA 分子中的能量给体和受体之间的距离增大, 这与已知的聚乙二醇在不同极性溶剂中行为一致^[9]. 在非极性溶剂苯中, OCH₂CH₂O 结构单元中的碳-碳键的构象主要以反式 (trans) 为主, 在极性溶剂乙腈中, 其构象主要以邻交叉式 (gauche) 为主 (见图 6).

3 结论

研究了 DSA 在苯和乙腈混合溶剂中的荧光光谱, 发现随着溶剂极性的降低, DSA 分子中能量给体萘的荧光强度降低的幅度也随着增大, 通过 DSA 分子的吸收光谱和激发光谱的差异测得了在乙腈和苯溶剂中的 DSA 分子内能量转移效率分别为 60% 和 74%, 并从能量转移效率计算了 DSA 分子分别在苯和乙腈溶剂中给体和受体之间的距离, 结果表明 DSA 分子中聚醚链在弱极性溶剂苯中倾向于聚集, 而在极性大的溶剂乙腈中倾向于伸展状态.

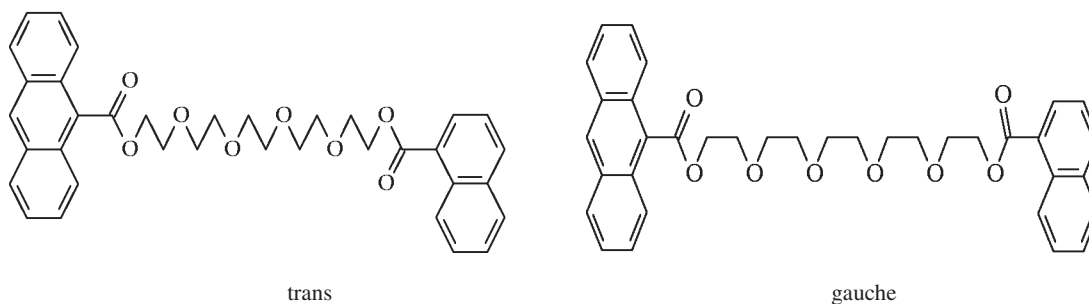


图6 聚乙二醇链的分子模型图

Fig. 6 Molecular model of poly (oxethylene) chain

References

- 1 Fletcher N C, Ward M D, Encinas S, Armaroll N, Flamigni L, Barigelletti F. *Chem. Commun.*, **1999**, (20): 2089
- 2 Turro N J. *Molecular Photochemistry*, San Francisco: Benjamin W A. 1965: 296
- 3 Balzani V, Juris A, Venturi M, Campagna S, Serroni S. *Chem. Rev.*, **1996**, **96**: 759
- 4 Harriman A, Ziessel R. *Chem. Commun.*, **1996**, (17): 1707
- 5 Cola L De, Belser P. *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, **177**: 301
- 6 Barignozzi F, Flamigni L, Collin J P, Sauvage J P. *Chem. Commun.*, **1997**, (20): 333
- 7 Davis W B, Svec W A, Ratner M A, Wasielewski M R.

- Nature*, **1998**, **396**: 60
- 8 Dawson W R, Windsor M W. *J. Phys. Chem.*, **1968**, **72**: 3251
- 9 Bjorling M, Karlstrom G, Linse P. *J. Phys. Chem.*, **1991**, **95**: 6706
- 10 Andersson M, Karlstrom G. *J. Phys. Chem.*, **1985**, **89**: 4957

Using Energy Transfer to Probe Solvent Dependent Conformational Changes in a D-A Podand*

Jiang Hua Xu Hui-Jun

(Center for Molecular Science, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract A podand carrying terminal naphthalene as energy donor and anthracene as energy acceptor groups (DSA) has been synthesized. Absorption spectroscopy showed that there was no intramolecular interaction between the two chromophores in ground state. Selective excitation of the naphthalene moiety a decrease in the naphthalene fluorescence is observed accompanied by an increase in the anthracene emission. The results indicate that singlet-singlet energy transfer from naphthalene to anthracene occurs. It is demonstrated that the efficiency of energy transfer is influenced by the solvent polarity attributed to the differences in the conformation about the central C–C bond of the –OCH₂CH₂O– unit which is predominantly trans in low-polarity solvent such as benzene but predominantly gauche in high-polarity solvent such as acetonitrile. This in turn is expected to lead to variations of the naphthalene-anthracene separation that effects energy transfer efficiency. It is concluded that energy transfer can be used as a diagnostic tool to probe solvent-specific conformational properties of a D-A system with a flexible bridging ligand.

Keywords: Energy transfer, Conformational change, Podand, Dyad, Naphthalene, Anthracene