

[研究简报]

环己烷中苯甲酰苯胺的双重荧光 ——分子内电荷转移的直接光谱证据

张 焯, 马丽花, 孙向英, 王朝杰, 黎 朝, 吴芳英, 江云宝
(厦门大学化学系, 现代分析科学教育部重点实验室, 厦门 361005)

关键词 双重荧光; 分子内扭转电荷转移; 苯甲酰苯胺

中图分类号 O 657. 3

文献标识码 A

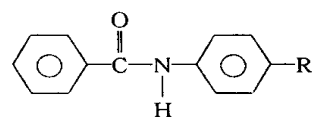
文章编号 0251-0790(2002)09-1701-03

自从 O'Connell 等^[1]报道苯甲酰苯胺(BA)在 EPA 玻璃体中异常的长波长荧光发射特性以来, 已有众多学者尝试解释该“异常”荧光的发射态性质^[2~12]. Kasha 等^[2~7]认为长波长荧光是质子转移(PT)和电荷转移(CT)两种激发态发射的叠加, 而 Azumaya 等^[8]则认为发射态只包含分子内扭转电荷转移(TICT)态. 应该指出的是, 在上述研究中, 电荷转移态的指认并无有力的实验事实, 而主要是依据与具有 CT 双重荧光的对二甲氨基苯甲腈^[13,14]的类比. 显然, 有关苯甲酰苯胺的长波长荧光发射态的准确性质仍待实验阐明.

由于苯甲酰苯胺类分子中具有与蛋白质相同的酰胺键结构基元及其长波长荧光发射的巨大 Stokes 位移, 揭示苯甲酰苯胺类分子荧光发射态的性质对于研究蛋白质光化学和发展新型大 Stokes 位移有机光电子材料可能具有一定的理论和现实意义. 因此, 我们设计合成了系列苯甲酰苯胺衍生物, 通过在苯胺基部分引入取代基的极性效应, 给出了苯甲酰苯胺长波长荧光发射态为电荷转移态的直接光谱证据, 并揭示了 CT 态中正、负电荷的高度分离.

1 实验部分

苯甲酰苯胺衍生物(BAs)的结构见右式. 由取代苯胺和苯甲酰氯反应得到, 产物结构经 IR (Nicolet Avatar FT-IR 360) 和 ¹H NMR (Varian Unity⁺ 500 MHz, CDCl₃, TMS 内标) 光谱数据确认. 环己烷用 4A 分子筛干燥过夜, 实验前再蒸馏纯化, 并经检验无荧光杂质. 校正荧光光谱于日立 F-4500 荧光光谱仪上测定, 激发和发射单色器狭缝均为 5.0 nm, 扫描速率为 240 nm/min, 激发波长为 275 nm.



R = OCH₃, CH₃, H, F, Cl,
CO₂CH₃, COCH₃, NO₂

2 结果与讨论

以荧光光谱法表征发射态的电荷转移性质主要根据荧光发射带的溶剂化位移和/或与电子给体/受体得失电子能力的相关性. 由于苯甲酰苯胺长波长荧光的溶剂化位移较小, 荧光量子产率低^[2~7], 且在极性高于四氢呋喃(THF)的溶剂中即已被完全猝灭, 故可用于溶剂效应研究的有机溶剂数目极少(烷烃、乙醚和 THF). 因此, 难于根据溶剂化位移实验确定长波长荧光发射态的电荷转移特性. 该类分子的光不稳定性又使其它方法如激光诱导时间分辨荧光光谱法和荧光发射的温度效应等难于给出可靠的结果. 为此, 我们设想通过改变苯甲酰苯胺分子中电子给体/受体得失电子能力的途径分析长波长荧光发射态的电荷转移性质, 设计合成了系列苯甲酰取代苯胺, 在苯胺基对位引入具有不同推拉电子能力的取代基, 期望由此改变其给电子能力, 并通过观察荧光光谱的位移指示其发射态性质.

收稿日期: 2001-05-04

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 29975023, 20175020)、教育部优秀青年教师奖励计划(2001年)和德国大众基金(批准号: I/77 072)资助

联系人简介: 江云宝(1963年出生), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事荧光光谱分析研究

测定了所合成的 8 种苯甲酰苯胺衍生物在非极性溶剂环己烷中的荧光光谱, 其中部分荧光光谱示于图 1. 实验结果表明, 除苯甲酰对硝基苯胺外, 所合成的其它 7 种苯甲酰苯胺衍生物与 BA 类似, 在环己烷中均发射双重荧光, 其中可被指认为正常激发态的短波长荧光位于约 330 nm 处, 强度极弱; 而长波长荧光带则位于 460~ 550 nm 之间, Stokes 位移大于 $15\ 000\ \text{cm}^{-1}$, 并且随苯胺基对位取代基的给电子能力提高而显著红移(表 1), 如苯甲酰对乙酰基苯胺的长波长荧光发射峰位于 469 nm, 而苯甲酰对甲氧基苯胺的长波长荧光发射峰位于 545 nm. 特别有意义的是, 我们发现苯甲酰苯胺衍生物的长波长荧光发射的能量与分子中电子给体取代苯胺的氧化电位^[7]具有良好的线性关系(线性相关系数接近 0.99, 见图 2), 其斜率为 + 0.66

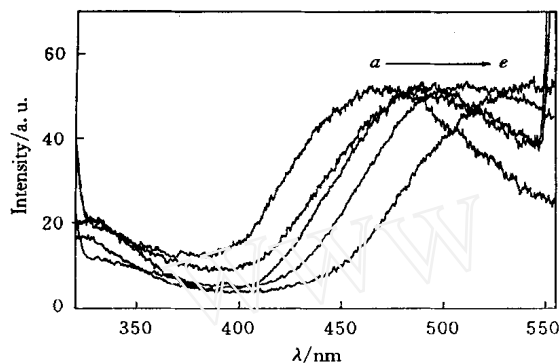


Fig 1 Fluorescence spectra of BAs in cyclohexane

R: a *p*-COCH₃; b *p*-Cl; c H; d *p*-CH₃;
e *p*-OCH₃

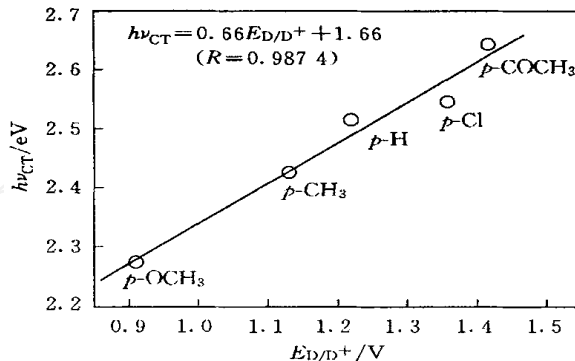


Fig 2 Plots of the long-wavelength emission energies of benzanilides in cyclohexane against the oxidation potentials of the substituted anilines

Table 1 The long-wavelength emission maxima of benzanilide derivatives in cyclohexane and the oxidation potentials of the substituted anilines

R	<i>p</i> -OCH ₃	<i>p</i> -CH ₃	H	<i>p</i> -F	<i>p</i> -Cl	<i>p</i> -COCH ₃	<i>p</i> -CO ₂ CH ₃
$\lambda_{\text{CT}}^{\text{max}}/\text{nm}$	545	511	490	498	487	469	469
$E_{\text{D/D}^+}/\text{V}$	0.91	1.13	1.32	—	1.36	1.42	—

* The oxidation potentials were taken from ref. [15].

在以激基复合物(exciple)为代表的涉及完全电子转移的体系中, 电子转移态中正、负电荷完全分离(completely decoupled). Weller 理论^[16-19]指出, 电子转移态的荧光发射能量与电子给体的氧化电位 $E_{\text{D/D}^+}$ 和电子受体的还原电位 $E_{\text{A}^-/\text{A}}$ 有下列线性关系, 并且各自的斜率分别为 + 1 和 - 1,

$$h\nu_{\text{CT}} = E_{\text{D/D}^+} - E_{\text{A}^-/\text{A}} + C \quad (1)$$

式中, C 为常数, 与电荷转移态中正、负电荷之间的静电作用和电荷转移态对应的 Frank-Condon 基态的排斥能有关. 因此, 我们所观察到的环己烷中苯甲酰苯胺衍生物的长波长荧光发射能量与电子给体之氧化电位间的良好线性关系(图 2)明确地指示了发射态的电荷转移特征, 并且其接近理论值的线性斜率说明电荷转移态中正、负电荷是较高程度分离的, 类似于分子内扭转电荷转移(TICT)态^[13,14], 即分子中的酰胺键处于显著扭转状态.

初步的量子化学计算(AM1)表明, 基态苯甲酰苯胺衍生物分子中酰胺键未见扭转. 因此, 实验结果同时表明苯甲酰苯胺衍生物在发生电荷转移的同时伴随着显著的结构弛豫. 另外, 在苯胺基对位引入强烈吸电子的硝基时, 所合成的苯甲酰对硝基苯胺在环己烷中并无长波长荧光发射. 虽然可以认为此时电荷转移过程将由于电子给体中硝基的强吸电子性而被完全抑制, 质子转移过程实际上应可被增强, 但实验中并未能观察到长波长的质子转移荧光. 因此, 我们认为包括苯甲酰对硝基苯胺在内的苯甲酰苯胺衍生物的长波长荧光发射态中并不包含质子转移态.

本工作通过改变电子给体得失电子能力的方法首次给出了苯胺芳环取代的系列苯甲酰苯胺类分子在非极性溶剂环己烷中的长波长荧光发射态为电荷转移态的直接光谱证据, 并且揭示了电荷转移过程中分子构型的显著弛豫. 我们期望本文的结果将有助于认识蛋白质或肽的生物光化学以及发展具有大 Stokes 位移的有机光电子材料和设计新型荧光传感分子, 进一步的深入研究还在进行中.

参 考 文 献

- [1] O'Connell E. J., Jr. DeMauro M., Irwin J. J. *Photochem. Photobiol* [J], 1971, **14**: 189—195
- [2] Tang G. Q., MacInnis J., Kasha M. *J. Am. Chem. Soc* [J], 1987, **109**: 2 531—2 533
- [3] Heldt J., Gornik D., Kasha M. *J. Am. Chem. Soc* [J], 1988, **110**: 8 255—8 256
- [4] Heldt J., Gornik D., Kasha M. *Chem. Phys Lett* [J], 1988, **150**: 433—446
- [5] Heldt J., Gornik D., Kasha M. *Chem. Phys* [J], 1989, **136**: 321—334
- [6] Heldt J., Heldt J. R., Szatan E. *J. Photochem. Photobiol A: Chem.* [J], 1999, **121**: 91—97
- [7] Brozis M., Heldt J., Heldt J. R. *J. Photochem. Photobiol A: Chem.* [J], 1999, **128**: 39—45
- [8] Azumaya I., Kagechika H., Fujiwara Y. *et al.* *J. Am. Chem. Soc* [J], 1991, **113**: 2 833—2 838
- [9] Lucht S., Stumpe J., Rutloh M. *J. Fluorescence*[J], 1998, **8**: 153—166
- [10] Lucht S., Stumpe J. *J. Luminescence*[J], 2000, **91**: 203—214
- [11] Lewis F. D., Long T. M. *J. Phys. Chem. A* [J], 1998, **102**: 5 327—5 332
- [12] Lewis F. D., Liu W. Z. *J. Phys. Chem. A* [J], 1999, **103**: 9 678—9 686
- [13] Rettig W. *Angew. Chem. Intl Ed Engl* [J], 1986, **25**: 971—988
- [14] Rettig W., Zietz B. *Chem. Phys Lett* [J], 2000, **317**: 187—196
- [15] Cheng J. P., Zhao Y. Y. *Tetrahedron*[J], 1993, **49**: 5 267—5 276
- [16] Weller A. *The Exciplex*[M], New York: Academic Press, 1975: 23
- [17] von der Haar Th., Hebecker A., Il'ichev Y. *et al.* *Recl Trav. Chim. Pays-Bas*[J], 1995, **114**: 430—442
- [18] Il'ichev Y., Kuehnle W., Zachariasse K. A. *J. Phys. Chem. A* [J], 1998, **102**: 5 670—5 680
- [19] Wang S., Bazan G. C. *Chem. Phys Lett* [J], 2001, **333**: 437—443

Dual Fluorescence of Anilino Substituted Benzanilides in Non-polar Solvent Cyclohexane ——Direct Spectroscopic Evidence for the Excited-state Charge Transfer

ZHANG Xuan, MA Li-Hua, SUN Xiang-Ying, WANG Chao-Jie
LI Zhao, WU Fang-Ying, JIANG Yun-Bao*

(Department of Chemistry and the MOE Key Laboratory of Analytical Sciences,
Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract The fluorescence spectra in cyclohexane of a series of benzanilides (BA s) with different *para*-substituents at the anilino moiety revealed that BA s emitted dual fluorescence, with one normal weak emission at *ca.* 330 nm and an abnormally long-wavelength emission ranging from 460 to 550 nm. The long-wavelength emission was found strongly dependent of the electron donating capacity of the substituent at the anilino moiety and a stronger electron donating substituent led to a red-shift in the emission. The energies of the long-wavelength emission of the BA s were correlated to the oxidation potentials of the donors, E_{D/D^+} , and a nice linear correlation was found with a slope of + 0.66, which clearly pointed to the charge transfer character of the emissive state for the long-wavelength emission and the high decoupling extent of the charges in the CT state. This is the first report that shows the direct evidence for the CT nature. The results might be of significance in understanding the photophysics of peptide and protein and in designing novel fluorescent chemosensors.

Keywords Dual fluorescence; Twisted intramolecular charge transfer; Benzanilides

(Ed : K, G)