

正己烷中对二烷基氨基苯甲酸的分子内电荷转移双重荧光*

林丽榕 陈红 陈明德 江云宝 黄贤智 陈国珍

(厦门大学化学系, 教育部材料与生命过程分析科学开放实验室, 厦门, 361005)

摘要 在非极性溶剂正己烷中, 观察到了系列对二烷基氨基苯甲酸的双重荧光. 皮秒激光诱导时间分辨荧光和溶剂极性效应研究证实: 该双重荧光系由于激发态分子内电荷转移过程形成的电荷转移态和局部激发态所发射. 超快反应动力学研究表明: 在非极性溶剂中, 对二烷基氨基苯甲酸分子内电荷转移过程是由较低的反应活化能所致.

关键词 分子内电荷转移, 双重荧光, 对二烷基氨基苯甲酸, 非极性溶剂

分类号 O657.3

介质极性是影响光诱导分子内电荷转移(CT)过程的一个重要因素^[1,2]. 在强极性介质中, 由于高偶极的CT态被更好地溶剂化, 导致激发态CT过程的活化能降低, 从而有利于CT过程的发生^[3,4]. 因此, 高极性介质被认为是实现CT过程的必要条件之一. 然而, 在对二烷基氨基苯甲酸的分子内电荷转移研究过程中, 我们观察到其在非极性溶剂正己烷中CT态的形成与发光. 本文报道对二烷基氨基苯甲酸在正己烷中分子内电荷转移的稳态与皮秒(picosecond, ps)时间分辨荧光研究.

1 实验部分

所有对二烷基氨基苯甲酸(结构见图1)均由本实验室合成, 并经熔点、IR和NMR光谱数据确认. Na₂CO₃水溶液中对氨基苯甲酸与(CH₃)₂SO₄直接反应得到MABOA和DMABOA. 对氨基苯甲酸乙酯在DMF中于无水Na₂CO₃存在下烷基化反应后, 水解得到其它对二烷基氨基苯甲酸. 有机溶剂在使用前经蒸馏或柱层析纯化, 并检验无荧光杂质.

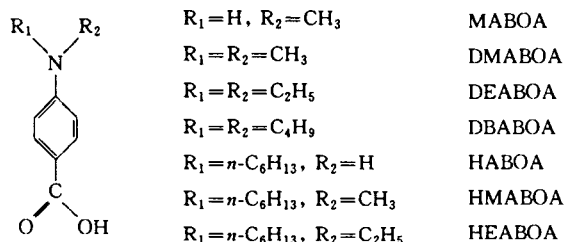


Fig. 1 Molecular structure of the investigated *p*-alkylaminobenzoic acids

校正的荧光光谱在日立F-4500荧光光谱仪上获得. 皮秒时间分辨荧光衰减曲线由单光子计数法得到. Ar⁺激光泵浦的罗丹明-6G染料激光器产生的可见脉冲激光经倍频后得到紫外激光(296 nm), 用于激发氮气鼓泡15 min脱氧的样品, 发射的荧光由微通道板检测. 测量系统的时间响应函数宽度约为28 ps. 衰减曲线经去卷积法拟合, 以自相关(A-C), 权重偏差(以3σ为单位)和精度χ²表征拟合度.

收稿日期: 1998-10-21. 联系人: 江云宝. 第一作者: 林丽榕, 女, 30岁, 博士, 讲师.

* 国家自然科学基金(批准号: 29675018)资助课题.

2 结果与讨论

图 2 为对烷基氨基苯甲酸在正己烷中的荧光光谱图. 相对于 MABOA 和 HABOA 的荧光光谱, 氨基对称取代的 DMABOA, DEABOA, DBABOA 和不对称取代的 HMABOA, HEABOA 的光谱随取代烷基增大而红移并展宽, 直至分裂为双重荧光, 后者可视为对应于 MABOA 或 HABOA 的短波长荧光带和红移的长波长荧光带, 而宽峰则为二者重叠的结果.

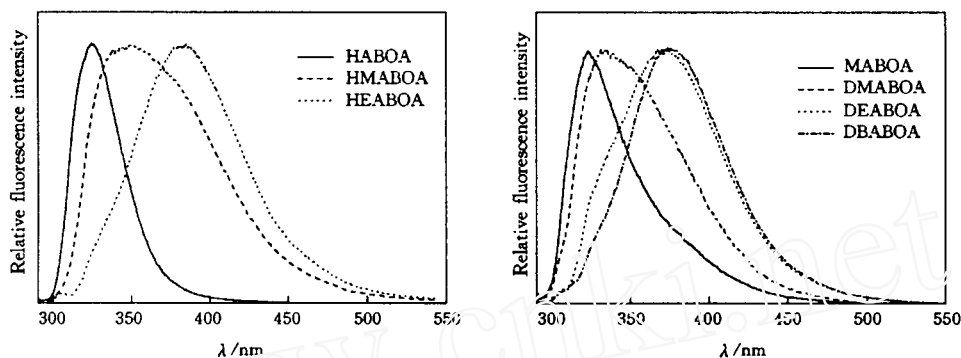


Fig 2 Fluorescence spectra of *p*-alkylaminobenzoic acids in *n*-hexane

The excitation wavelength is 280 nm and the concentrations of the acids are 5.0×10^{-6} mol/L.

为确证对二烷基氨基苯甲酸在正己烷中的双重荧光发射特性, 分别考察了荧光光谱短波长(SW)侧和长波长(LW)侧荧光的皮秒时间分辨衰减. 结果表明, 正己烷中对二烷基氨基苯甲酸的短波长荧光以式(1)所示双指数函数衰减:

$$I_{sw}(t) = A_{12}e^{-t/\tau_2} + A_{11}e^{-t/\tau_1} \quad (1)$$

$$I_{LW}(t) = A_{22}e^{-t/\tau_2} + A_{21}e^{-t/\tau_1} \quad (2)$$

式中, $I_{sw}(t)$ 和 $I_{LW}(t)$ 分别为脉冲激发后时刻 t 时短波长和长波长荧光强度, τ_i 为衰减时间常数, A_{ij} 为指前因子. 图 3 给出了 HMABOA 在正己烷中的荧光衰减曲线及其 Global 双指数拟合, 曲线拟合得到的时间常数分别在皮秒和纳秒级. 该结果证实, 对二烷基氨基苯甲酸在正己烷中的荧光发射为双重荧光, 且双重荧光源自两个发射态. 长波长荧光衰减曲线经 Global 拟合给出数值相反的指前因子 ($A_{22} = -A_{21}$, 图 3). 因此, 在 $t=0$ 时刻长波长发射态布居数为零[式(2)], 说明长波长发射态与短波长发射态处于平衡中, 并且产生自短波长发射态^[5].

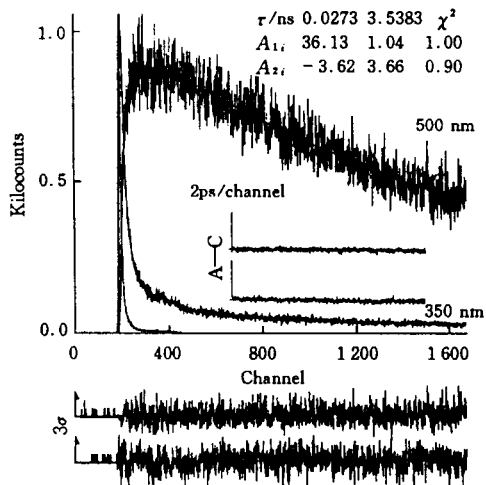


Fig. 3 Double exponential fittings to the fluorescence decay curves of HMABOA in *n*-hexane detected at 350 nm and 520 nm

A_{1i} and A_{2i} represent the preexponential factors in the fittings for the decays measured at the short and long wavelengths, respectively. The auto-correlation (A-C), the weighted deviation (expressed in 3σ) and the fitting goodness χ^2 are also given.

由对二烷基氨基苯甲酸的分子结构推测, 其长波长发射态可为激基缔合物(Excimer), 激发态分子内质子转移态(ESPT), 和(或)CT态. 为阐明激发态性质, 研究了溶质浓度和介质 pH 效应. 实验发现, 在 $5.0 \times 10^{-6} \sim 3.7 \times$

10^{-5} mol/L 浓度范围内, 对二烷基氨基苯甲酸在正己烷中的荧光光谱形状不受浓度影响. 显然, 对二烷基氨基苯甲酸的双重荧光不是由于 Excimer 形成之故. 同时, 我们发现对二烷基氨基苯甲酸及其共轭碱在己烷中的荧光光谱形状相同; 另据文献[6]报道, 在水溶液中对二甲氨基苯甲酸的 ESPT 较荧光发射慢^[6], 在非极性溶剂中该质子转移的速率应将更加慢, 从而排除 ESPT 导致双重荧光的可能.

对二烷基氨基苯甲酸在己烷中的双重荧光只可能来自分子内电荷转移过程形成的发光性双激发态, 即直接激发产生的局部激发态(Locally excited state, LE 态)和 CT 态. 实际上, 对二烷基氨基苯甲酸在极性溶剂中的分子内电荷转移及双重荧光已有报道^[6,7], 其中 SW 荧光带系 LE 态发射, 而 LW 荧光带由 CT 态发射. 因此, 可合理地认为正己烷中对二烷基氨基苯甲酸的双重荧光由分子内电荷转移过程所涉及的 LE 和 CT 态发射. 由于正己烷的低极性, 高偶极的 CT 态发光蓝移而与 LE 荧光严重重叠, 难于观察到清晰分辨的双重荧光. 与此相符, 我们观察到正己烷中对二烷基氨基苯甲酸的长波长发光带随着溶剂极性提高而红移(图 4 给出代表性光谱), 光谱分辨为清晰的双重荧光带, 表明长波长荧光带对应的发射态具有较高基态的偶极矩, 与 CT 态特征相符.

在电子受体对位取代苯胺衍生物的分子内电荷转移及其伴随的双重荧光研究中, 单烷基取代苯胺曾被成功地用作 LE 态的模型物^[8], 它只发射 LE 荧光而无 CT 荧光. 我们设计合成了对位羧基取代的单烷基苯胺, 即 MABOA 和 HABOA(图 1). 它们的稳态荧光光谱中只观察到短波长的荧光发射(图 2), 时间分辨荧光呈单指数衰减, 表明 MABOA 和 HABOA 只发射 LE 荧光. 该结果可进一步佐证对二烷基氨基苯甲酸在己烷中的双重荧光系激发态电荷转移形成平衡中的 LE 和 CT 态所发射. 值得指出的是, 对于 DMABOA, DEABOA 和 DBABOA 系列以及 HMABOA 和 HEABOA 系列, 在正己烷中 CT 与 LE 荧光量子产率比随氮原子上烷基的增大而提高(图 1), 与对二烷基氨基苯甲腈^[9]和对二烷基氨基苯甲酸酯^[10]系列在多种溶剂中的行为类似. 因此, 在非极性溶剂正己烷中, 对二烷基氨基苯甲酸的双重荧光产生的本质与对二烷基氨基苯甲腈和对二烷基氨基苯甲酸酯的双重荧光产生的本质相同, 即经由分子内电荷转移过程. 介质极性通过改变 CT 过程的活化能而影响其反应进程^[1-4], 显

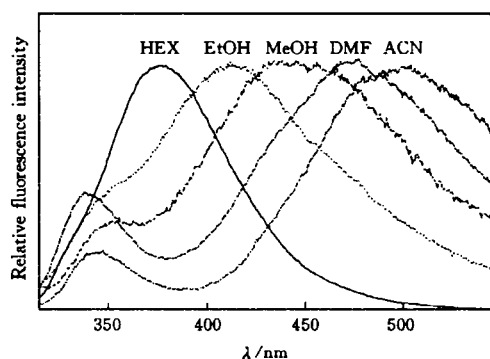


Fig. 4 Fluorescence spectra of DBABOA in organic solvents of different polarity

$c(\text{DMABOA}) = 5.0 \times 10^{-6}$ mol/L. Organic solvents are *n*-hexane (HEX), methanol (MeOH), ethanol (EtOH), *N,N*-dimethylformamide (DMF), and acetonitrile (ACN).

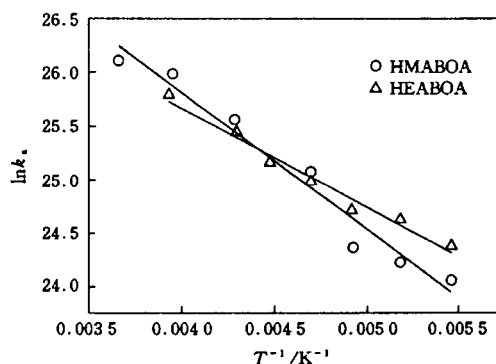


Fig. 5 Arrhenius plots for the forward charge transfer reactions of HMABOA and HEABOA in *n*-hexane

The reaction activation energy can be calculated from the slope ($-E_a/RT$) of the fitted line.

然, 该活化能越高, 介质极性的作用越大. 特别地, 当 CT 过程的活化能很小或近乎为零时, 介质极性的作用极小甚至消失. 此时, 便可能在非极性介质如正己烷中观察到 CT 过程的发生. 我们在正己烷中观察到了对二烷基氨基苯甲酸的分子内电荷转移过程及其双重荧光, 意味着对二烷基氨基苯甲酸 CT 过程的活化能较小. 为证实这一推论, 以皮秒时间分辨荧光法测定了正己烷中 HMABOA 和 HEABOA 在不同温度下 CT 过程的速率常数 k_s . 由相应的 Arrhenius 直线斜率可计算得到 CT 反应活化能 E_a ($\ln k_s = \ln k_s^0 - E_a/RT$).

图 5 给出了正己烷中 HMABOA 和 HEABOA 正向 CT 反应的 Arrhenius 直线. 由其斜率计算得到活化能分别为 10.6 和 7.6 kJ/mol. 该值与对二甲氨基苯甲腈和对二乙氨基苯甲腈在甲苯中的活化能(7.8 和 7.3 kJ/mol^[11])相近. 证明对二烷基氨基苯甲酸分子内电荷转移过程有较低的活化能, 这是可在非极性介质中观察到其分子内电荷转移过程的原因.

参 考 文 献

- 1 Rettig W., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1986, **25**: 971
- 2 Zachariasse K. A., Grobys M., von der Haar T. *et al.*, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1996, **102**: 59
- 3 Hicks J., Vandersall M., Barbarogic Z. *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, 1985, **116**: 38
- 4 Hicks J., Vandersall M., Sitzmann E. *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, 1967, **135**: 413
- 5 Birks J. B., *Photophysics of Aromatic Molecules*, London: Wiley-Interscience, 1970
- 6 Jiang Y. B., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1992, **78**: 205
- 7 Jiang Y. B., Jin M. G., Lin L. R., *Spectrosc. Lett.*, 1997, **30**: 1 485
- 8 Leinhos U., Kuehnle W., Zachariasse K. A., *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**: 2 013
- 9 Schuddeboom W., Jonker S. A., Warman J. M. *et al.*, *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**: 10 809
- 10 de Lange M. C. C., Thorn Leeson D., van Kujik K. A. B. *et al.*, *Chem. Phys.*, 1993, **177**: 243
- 11 Il'ichev Y., Kuehnle W., Zachariasse K. A., *J. Phys. Chem. A*, 1998, **102**: 5 670

Intramolecular Charge Transfer Dual Fluorescence of *p*-Dialkylaminobenzoic Acids in *n*-Hexane

LIN Li-Rong, CHEN Hong, CHEN Ming-De

JIANG Yun-Bao*, HUANG Xian-Zhi, CHEN Guo-Zhen

(Department of Chemistry and the Key Laboratory of Analytical Science for Material and Life Chemistry of MOE, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract Dual fluorescence of a series of *p*-dialkylaminobenzoic acids in non-polar solvent *n*-hexane was observed. Picosecond time-resolved fluorescence and solvent polarity effect experiments demonstrated that the dual fluorescence is due to the excited state intramolecular charge transfer that produces the emissive charge transfer state in addition to the locally excited state. Dynamics data from the time-resolved fluorescence measurements indicated that the observation of the intramolecular charge transfer of *p*-dialkylaminobenzoic acids in non-polar solvent is due to the low activation energy for the charge transfer process.

Keywords Intramolecular charge transfer, Dual fluorescence, *p*-Dialkylaminobenzoic acid, Non-polar solvent

(Ed.: K, G)