

研究论文

激发态光物理的拓扑控制：对(N,N'-二正癸基)氨基苯甲腈的簇集与光诱导分子内电荷转移*

江云宝

(厦门大学化学系, 国家教委材料和生命过程分析科学开放研究实验室, 厦门 361005)

摘 要

在水-二氧六环混合介质中, 对二正癸基氨基苯甲腈(DDABN)分子, 在水的体积分数超过 0.5 后, 发生簇集并可观察到双重荧光发射且长波长发射带位置与在纯二氧六环中相近. 该发射带被证实系分子内扭转电荷转移(TICT)带. 吸收光谱表明 DDABN 簇集体为 J-型.

关键词 簇集, 分子内电荷转移, 对-(N,N'-二正癸基)氨基苯甲腈, 双重荧光

激发态光物理与光化学的拓扑控制是超分子光化学的特点之一^[1,2], 这是因为在超分子体系中反应色团具有较高的有效局部浓度和/或固定的或受制的相互取向以及改变了的微环境极性. 对二甲氨基苯甲酸十六醇酯在水-有机溶剂混合介质中簇集^[3]后, 只观察到激基缔合物荧光^[4], 而无对二甲氨基苯甲酸酯典型的 TICT 荧光^[5], 被认为是簇集体中荧光团局部浓度增大(有利激基缔合物形成)且其微环境为非极性(不利于 TICT 态形成^[5])之故. 最近的结果表明^[6,7], 对二甲氨基苯甲酸酯和对二甲氨基苯甲腈(DMABN)中氨基上取代的烷基链增长时 TICT 态形成速率提高, TICT 态相对荧光量子产率增大. 另外, Langmuir-Blodgett 膜中的光诱导顺反异构反应研究表明^[8], 双长烷基链取代的酰胺基为邻近的基团提供的自由体积大于单链烷基取代的酰胺基. 对(N-十六烷基)氨基苯甲酸极限分子体积甚至大于对十六烷氧基苯甲酸^[9], 后者可视为类似于对氨基苯甲酸十六醇酯. 因此可预计, 双长链烷基取代氨基苯衍生物之簇集体中苯基部分远较苯甲酸长烷基醇酯簇集体中相应部分疏松, 不利于具有结构要求的激基缔合物的形

1995年10月23日收到初稿, 1996年2月5日收到修改稿.

* 国家自然科学基金资助项目

成. 在 N,N' -双长链烷基取代氨基苯甲酸酯(或苯甲腈)的簇集体中, 荧光体的 TICT 态形成可能超越激基缔合物的形成, 从而可观察到 TICT 荧光发射, 实现激发态光物理的拓扑控制. 本文报道对-(N,N' -二正癸基)氨基苯甲腈(DDABN)在二氧六环-水混合介质中的簇集和双重荧光发射, 并阐明簇集体色团的相互取向和低能量荧光带对应的激发态性质.

1 实验部分

DDABN 系由对氨基苯甲腈与正癸基溴在无水乙醇中以无水碳酸钠为碱回流 12 h 制得. 粗产物经硅胶柱层析石油醚/乙酸乙酯洗脱分离纯化. DMABN 为 Aldrich 试剂, 经无水乙醇两次重结晶. 二氧六环过碱性氧化铝柱纯化. 水为二次去离子水.

荧光光谱在岛津 RF-5000 型荧光光谱仪上得到, 激发波长为 290 nm, 激发与发射单色器狭缝分别为 5 nm 和 3 nm, 扫描速率 Fast, 灵敏度 High. 吸收光谱在岛津 UV-240 吸收光谱仪上测绘, 1 cm 石英液池.

2 结果与讨论

图 1(a)所示为 DDABN 在二氧六环/水混合介质中的荧光光谱. 在纯二氧六环中可见 TICT 荧光体典型的双重荧光^[5]. 随着水的体积分数(φ_{H_2O})的提高, 长波长的 TICT 带红移, 荧光被猝灭, 这是体相极性增大的标志, 当水的体积分数增至 0.5 时, 长波长侧

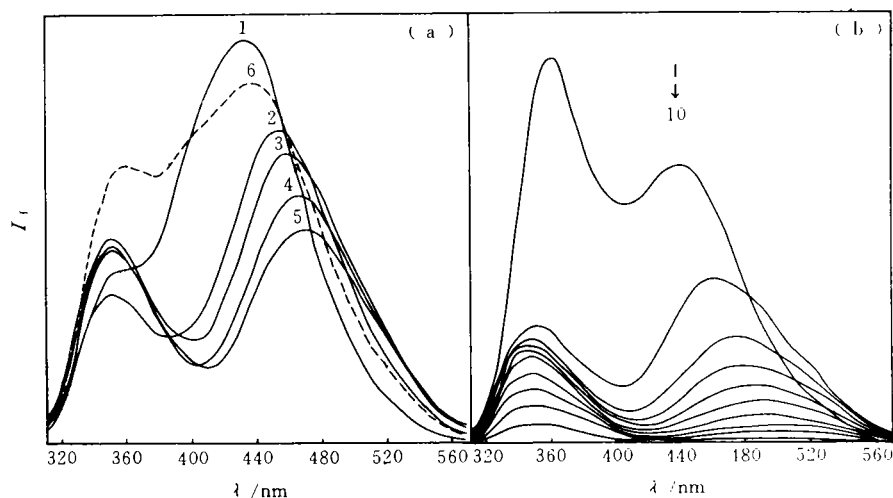


图 1 DDABN(a)和 DMABN(b)在二氧六环-水混合溶剂中的荧光光谱

$$[DDABN]=[DMABN]=5.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

(水的体积分数由曲线 1 的 0 以 0.1 的等间隔随曲线数码递增)

Fluorescence spectra of DDABN(a) and DMABN(b) in dioxane-water binary solvent

$[DDABN]=[DMABN]=5.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ (Water volume fraction in solvent mixture increases from 0 of curve 1 with curve number by the same interval of 0.1)

荧光带又蓝移至与纯二氧六环中相近的波长, 强度增高. 而短链类似物 DMABN 荧光光谱随混合溶剂中水体积分数增大则显示一定的速度变化性, 从而反映了二氧六环-水混合介质体相(即宏观体系)性质(尤其是极性)变化的连续性, 因此图 1(a)所示 DDABN 的长波长荧光带在水的体积分数高于 0.5 后蓝移系 DDABN 簇集^[3,4]的结果. 图 2 可以更明显地说明这一结论. 当 DMABN 的长波长荧光带与短波长荧光带强度比, I_a/I_b , 和长波长荧光带的峰波数, $\tilde{\nu}_a$, 随水的体积分数单调变化时, DDABN 的相应变化曲线却有转折或突破. 值得注意的是在水的体积分数低于 0.4 时 DDABN 的 $\tilde{\nu}_a$ 高于 DMABN 的 $\tilde{\nu}_a$, 且前者随水体积分数变化速率低于 DMABN 体系, 表明 DDABN 体系中荧光团微环境极性低于体相极性且被一定程度地屏蔽于体相, 显然这是 DDABN 分子中长疏水链自绕曲^[3]的结果. 尽管如此, DDABN 体系的 I_a/I_b 仍高于 DMABN 体系, 这种 I_a/I_b 与极性的相关性以及对二甲氨基苯甲酸十六醇酯和乙酯情形^[4]中的不尽相同. 图 2(a)中 DMABN 的 I_a/I_b 在含水量较低的体系中随水浓度增高的类似情形已见报道^[10], 并被解释为水的氢键作用.

DDABN 在水的体积分数高于 0.5 的介质中簇集后, 又观察到蓝移的长波长侧荧光带且峰波数不再随水体积分数变化(图 1(a), 图 2(b)), 但 I_a/I_b 仍随体积分数变化(图 2(a)), 说明该荧光带非激基缔合物荧光带而应是 TICT 带. 长链分子簇集诱导激基缔合物的形成类似于分子内激基缔合物^[11], 与簇集体浓度(或水体积分数)无关. DMABN 在乙腈中 TICT 荧光与浓度的相关性已有报道^[12], 并被推测系为基态二聚体形成之故, 尽管在吸收光谱上未观察到任何变化. 在二氧六环-水介质中 DDABN 簇集前后均观察到了 I_a/I_b 对 DDABN 浓度的正相关性(图 3), 可佐证 DDABN 簇集后长波长荧光带系 TICT 带.

DDABN 荧光光谱对激发波长的依赖性(图 4)则进一步说明 DDABN 簇集体中长波

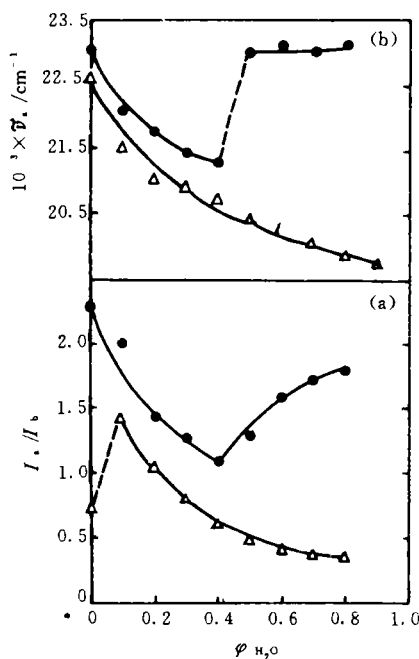


图 2 DDABN(●)和 DMABN(△)的 I_a/I_b (a) 和 $\tilde{\nu}_a$ (b) 随二氧六环-水混合溶剂中水的体积分数(φ_{H_2O})的变化曲线
 I_a/I_b (a) 和 $\tilde{\nu}_a$ of TICT band(b) of DDABN(●) and of DMABN(△) as a function of water volume fraction in dioxane-water mixture
 $[DDABN]=[DMABN]=5.0 \times 10^{-5}$ mol/L

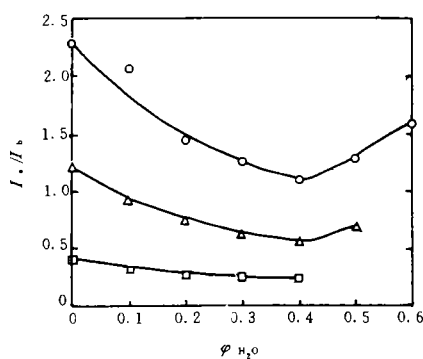


图 3 不同浓度 DDABN 体系中 I_a/I_b 与 φ_{H_2O} 的关系曲线
 Plots of I_a/I_b of DDABN versus water volume fraction in dioxane-water binary system
 $[DDABN]: 1.0 \times 10^{-5}$ (□), 2.0×10^{-5} (△), 5.0×10^{-5} (○) mol/L

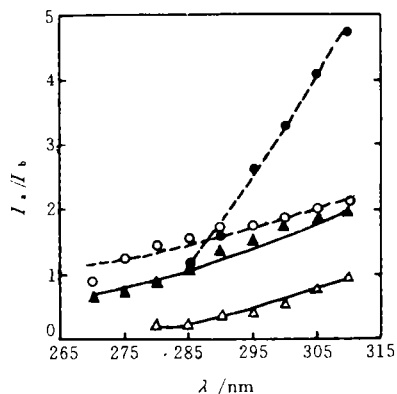


图4 DDABN(●,○)和DMABN(▲,△)之 I_a/I_b 与激发波长的关系曲线
Excitation wavelength dependence of I_a/I_b for DDABN(●,○) and DMABN(▲,△) in water-dioxane media
[DDABN]=[DMABN]= 5.0×10^{-5} mol/L,
 $\varphi_{H_2O}=0.1$ (●,▲), 0.7 (○,△)

长荧光对应着 TICT 态. Weiss 等^[13]曾观察到 4-烷基-N-(对氰基苯基)哌啶(可视为 DDABN 的类似物)在己烷浓溶液中及晶相中荧光光谱对激发波长的依赖性,并推测系多种结构激发态之故. 该推论似亦适于本文研究体系,因为 DMABN 在水体积分数为 0.1 和 0.7 的混合溶剂中 I_a/I_b 对激发波长

相关性相近(图4),而 DDABN 则有显著区别,此时又恰好对应 DDABN 的单体和簇集体的两种存在形式.

DDABN 分子在二氧六环-水混合介质中簇集后 TICT 荧光带位置不再随水浓度变化且与在纯二氧六环中相近,说明在簇集体中荧光体被屏蔽于体相且微环境极性近于二氧六环,可以推测该簇集体应为 J-式而非 H-式,吸收光谱证实了这一点. 图5表明,在 DDABN 簇集前其吸收光谱随极性增大而红移,但吸光度变化较小. 簇集后吸光度显著减小,光谱继续红移,虽然此时荧光体的微环境极性显著低于体相. 由 Kasha 激子理论可知 DDABN 形成了 J-簇集体. 有趣的是 N-单长烷基链取代的二烷基苯胺衍生物在 DMSO-H₂O 混合介质中形成 H-簇集体^[14],与本文的 N,N'-双长烷基链取代的二烷基苯胺不同,这或许对人们认识超分子体系中激发态光物理的拓扑控制具有启发意义.

在 DDABN 簇集体中虽然荧光团的局部浓度显著提高,但因在 J-簇集体中荧光团间不能形成激基缔合物产生所要求的 Sandwich 构型,加之 DDABN 分子中氮原子上长烷基链取代加速了 TICT 态形成,使得簇集体中激基缔合物形成这一激发态驰豫通道被阻断,而只有形成 TICT 驰豫路径,与相同介质中对二甲胺基苯甲酸十六醇酯簇集体的光

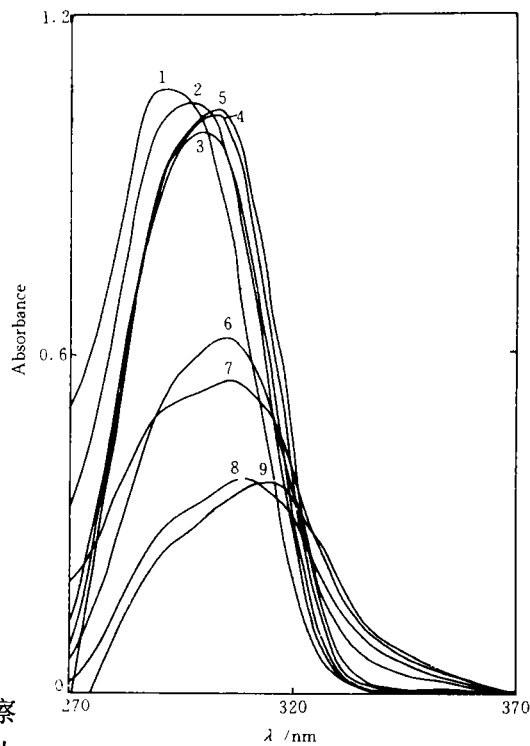


图5 DDABN 在二氧六环-水混合介质中的吸收光谱
Absorption spectra of DDABN in dioxane-water system
([DDABN]= 5.0×10^{-5} mol/L,
 φ_{H_2O} is indicated by the curve
number in the same way as in figure 1.)

物理性质不同^[4], 体现了超分子组织体中激发态光物理的拓扑控制.

致谢 感谢金明钢同学协助纯化二氧六环.

参 考 文 献

- 1 Turro N J, Garibay M. In: Ramamurthy V, ed. *Photochemistry in Organized and Constrained Media*, New York: VCH, 1991. Chapter 1
- 2 Zhao X M, Perlstein J, Whitten D G. *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**: 10463
- 3 Jiang X K. *Acc. Chem. Res.*, 1988, **21**: 362
- 4 Zhen Z, Tung C H. *Chem. Phys. Lett.*, 1991, **180**: 211
- 5 Rettig W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1986, **25**: 971
- 6 de Lange M C C, thorn Leeson D, van Kujik K A B, et al. *Chem. Phys.*, 1993, **177**: 243
- 7 Schuddeboom W, Jonker S A, Warman J M, et al. *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**: 10809
- 8 Anzai J, Sugaya N, Osa T. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1994, 1897
- 9 Weissbuch I, Berkovic G, Yam R, et al. *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**: 6036
- 10 Cazeau-Dubroca C, Lyazidi S A, Cambou P, et al. *J. Phys. Chem.*, 1989, **93**: 2347
- 11 佟振台, 刘颢颢, 徐承柏. *化学学报*, 1988, **46**: 30
- 12 Revill J A T, Brown R G. *Chem. Phys. Lett.*, 1992, **188**: 433
- 13 Sheikh-Ali B M, Weiss R G. *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**: 6111
- 14 张宝文, 陈燕, 曹怡等. *中国科学 B 辑*, 1992, 449

TOPOLOGICAL CONTROL OF EXCITED-STATE PHOTOPHYSICS: AGGREGATION OF *p*-(N, N'-DIDECYLAMINO)BENZONITRILE AND PHOTO- INDUCED INTRAMOLECULAR CHARGE TRANSFER

JIANG Yunbao

(Department of Chemistry and Research Laboratory of SEDC for Material and Life
Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, P. R. China)

ABSTRACT

p-N, N'-dimethylaminobenzonitrile (DDABN) molecules aggregate in water-dioxane mixture when the volume fraction of water is higher than 0.5 and a dual fluorescence emission is observed from DDABN aggregates. The position of the long-wavelength band is nearly the same as that of DDABN monomer in pure dioxane and this emission band is demonstrated to be due to TICT state. The DDABN molecules are shown by absorption spectroscopy to form J-aggregates in water-rich water-dioxane mixture.

Key words aggregation, intramolecular charge transfer, *p*-(N,N'-didecylamino)-benzonitrile, dual fluorescence