

3-羟基-2-萘甲酰胺基苯基硫脲激发态分子内质子转移阴离子荧光传感

黎朝, 陈瑶函, 江云宝*

厦门大学化学化工学院化学系, 现代分析科学教育部重点实验室, 厦门 361005

* 通讯作者, E-mail: ybjiang@xmu.edu.cn

收稿日期: 2008-12-30; 接受日期: 2009-01-07

摘要 设计合成了受体分子 3-羟基-2-萘甲酰胺基苯基硫脲(**1a**), 考察了乙腈溶液中其吸收光谱和荧光光谱对阴离子的响应. 红外光谱和核磁共振实验显示, **1a** 酚羟基 OH 与邻位羰基 O 之间的分子内氢键强度较弱, 乙腈溶液中仅发射短波长的正常荧光. 阴离子存在时, 其正常荧光猝灭, 同时于长波长处出现激发态分子内质子转移 (ESIPT) 荧光. 基于核磁滴定、荧光光谱和模型化合物对照实验结果提出了 **1a** 与阴离子的氢键结合模式和荧光传感机理.

关键词

阴离子

荧光传感

氢键

激发态质子转移

3-羟基-2-萘甲酰胺基苯基硫脲

1 引言

阴离子在环境、医学和生命科学等领域具有重要的意义, 设计合成阴离子受体以及研究受体-阴离子之间作用机理的基础性研究受到广泛关注. 基于荧光分析检测技术高灵敏度、方便快捷等特点, 阴离子荧光识别和传感研究得到蓬勃发展. 由于荧光分析法不仅涉及到分子的基态相互作用, 更重要的是涉及激发态的多种物理和化学过程, 其机理相对较为复杂, 亦为分子识别与传感提供了更多的可能途径^[1-4]. 已报道的主要识别机理有: 光诱导电子转移 (PET)^[5-8]、分子内电荷转移 (ICT)^[8-10]、激基缔合物或激基复合物形成(excimer/exciple)^[11,12]、金属-配体电荷转移 (MLCT)^[13,14]、荧光共振能量转移 (FRET)^[15]和激发态质子转移 (ESPT)^[16-20]等.

激发态质子转移是重要的基本光物理过程, 广泛应用于激光染料、非线性光学材料、荧光探针等领域. 发生分子内激发态质子转移的分子一般同时含有氢键给体 (OH, NH₂等) 和氢键受体 (=N—, —C=O等).

受光激发时, 质子可能由给体转移至受体, 生成光异构体. 由于光激发所形成的异构体激发态较原激发态稳定, 故光异构体荧光波长长于分子的正常荧光.

本课题组曾报道了 3-羟基-2-萘甲酰胺苯胺 (**1b**, 图 1)对阴离子的荧光响应^[16], 研究表明基态受体分子的酚羟基 OH 和酰胺 NH 与阴离子形成氢键结合物, 激发后酚羟基与阴离子发生分子间质子转移. 基于硫脲与阴离子较强的双重氢键结合能力^[9,21,22], 我们将 3-羟基-2-萘甲酰胺与硫脲耦合, 合成了 3-羟基-2-萘甲酰胺基苯基硫脲 (**1a**, 图 1), 期望获得与阴离子结合能力更强的基于激发态质子转移机制的阴离子荧光受体. 研究表明, 乙腈中 **1a** 与 F⁻、AcO⁻和 H₂PO₄⁻ 等阴离子形成稳定的氢键配合物. 阴离子的加入使 **1a** 吸收光谱中长波长吸收峰增强, 同时位于 400 nm 处的荧光猝灭, 并于长波长 535 nm 处出现新的荧光峰. 继续增加阴离子浓度量时, 该荧光峰增强且蓝移. 据此提出阴离子诱导下首先发生受体分子构型变化, 增强酚羟基 OH 与羰基 O 之间的分子内氢键, 从而打开激发态分子内

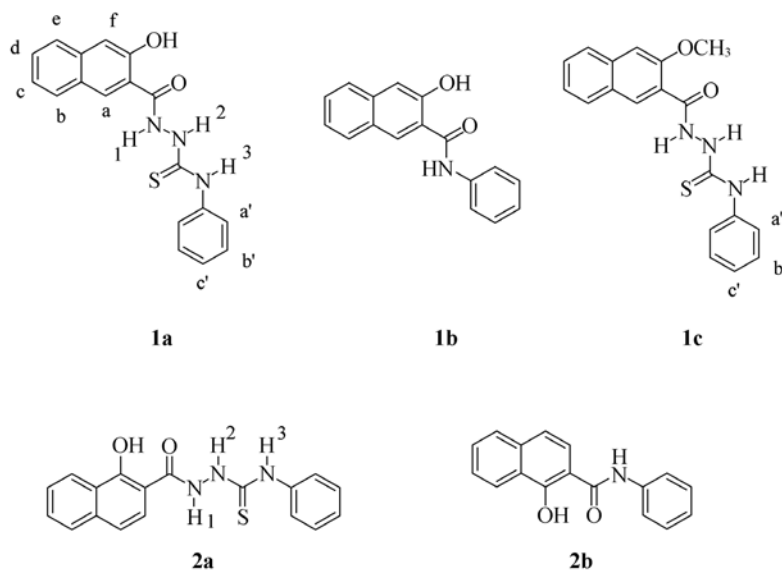


图 1 论文所涉及化合物的分子结构

1a: 3-羟基-2-萘甲酰胺基苯基硫脲; **1b:** 3-羟基-2-萘甲酰胺苯胺; **1c:** 3-甲氧基-2-萘甲酰胺基苯基硫脲; **2a:** 1-羟基-2-萘甲酰胺基苯基硫脲; **2b:** 1-羟基-2-萘甲酰胺苯胺

质子转移通道. 过量的阴离子将与受体 OH 作用, 光激发后可能发生 **1a** 与阴离子的分子间质子转移.

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

Hitachi F-4500 荧光光谱仪, Varian CARY-300 紫外-可见吸收光谱仪, Nicolet AVATAR FT-IR360 红外光谱仪, Varian Unity⁺ 400 MHz NMR 核磁共振仪, Mcromass-LCT 高分辨质谱仪.

1-羟基-2-萘甲酸、3-羟基-2-萘甲酸为 Sigma 公司产品. 四丁基氟化铵、四丁基磷酸二氢铵、四丁基硫酸氢铵为 Acros 产品, 其余四丁基铵盐由氢氧化四丁基铵水溶液与相应的酸中和制得. 异硫氰酸苯酯 (中国亭新化工试剂厂, AR), 80% 水合肼 (上海化学试剂公司, AR), 氯化亚砷 (上海化学试剂公司, AR). 光谱测定用环己烷、乙醚、二氯甲烷和乙腈等有机溶剂均为分析纯, 光谱测试前经分子筛干燥后重新蒸馏纯化, 经检验无荧光杂质.

2.2 受体分子的合成和表征

3-羟基-2-萘甲酰胺基苯基硫脲 (**1a**) 和 1-羟基-2-萘甲酰胺基苯基硫脲 (**2a**, 图 1) 的合成:

3-羟基-2-萘甲酸 (或 1-羟基-2-萘甲酸) 12 mmol,

加入甲醇约 10 mL, 以浓硫酸为催化剂, 加热回流 6 h; 旋转蒸发, 除去过量甲醇, 并调节 pH 值至中性, 得相应的邻羟基萘甲酸甲酯. 将其溶于少量乙醇中, 加入 2 倍量水合肼, 加热回流 12 h; 旋转蒸发, 除去乙醇, 水洗至中性, 得到对应的邻羟基萘甲酰胺. 再将其与等量的异硫氰酸苯酯于乙醇溶液中室温下反应 6 ~ 8 h, 过滤析出的白色固体, 乙醇重结晶, 得到目标产物.

3-甲氧基-2-萘甲酰胺基苯基硫脲 (**1c**, 图 1) 的合成:

10 mmol 邻羟基萘甲酸溶于 20 mL 丙酮和 25 mmol 碘甲烷中, K₂CO₃ 存在下加热回流 6 h. 反应液减压除去溶剂后, 以乙酸乙酯萃取, 干燥后蒸除溶剂得到 3-甲氧基-2-萘甲酸甲酯. 以上述相同的方法经肼解, 再与异硫氰酸苯酯反应, 得到目标产物.

产品经 ¹H NMR、¹³C NMR 和高分辨质谱表征, 表征数据如下:

1a: ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆), δ (ppm): 11.52 (s, 1H, OH), 10.82 (s, 1H, NH), 9.87 (s, 2H, NH), 8.52 (s, 1H, ArH), 7.91 (d, 1H, *J* = 7.6 Hz, ArH), 7.77 (d, 1H, *J* = 8.4 Hz, ArH), 7.54~7.51 (m, 3H, ArH), 7.39~7.33 (m, 4H, ArH), 7.17 (t, 1H, *J* = 7.2 Hz, ArH); ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆), δ (ppm): 180.77, 167.86, 154.11, 139.15, 136.05, 130.79, 128.86, 128.50,

128.35, 126.85, 125.94, 125.55, 125.12, 123.99, 119.01, 110.66; HRMS found: m/z 338.0963, calcd for $[C_{18}H_{17}N_3O_2S^+]$ 338.0965.

1c: 1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6), δ (ppm): 10.28 (s, 1H, NH), 9.91 (s, 1H, NH), 9.55 (s, 1H, NH), 8.47 (s, 1H, ArH), 7.99 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H, ArH), 7.89 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H, ArH), 7.56 (m, 4H, ArH), 7.43 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H, ArH), 7.35 (t, $J = 7.8$, 2H, ArH), 7.16 (t, $J = 7.3$ Hz, 1H, ArH), 4.02 (s, 3H, OCH₃); ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6), δ (ppm): 180.86, 165.30, 154.39, 139.18, 135.47, 131.75, 128.65, 128.3, 128.32, 127.55, 126.59, 125.58, 125.03, 124.66, 123.01, 106.90, 56.23; HRMS: found m/z 352.1126, calcd for $[C_{19}H_{18}N_3O_2S^+]$ 352.1114.

2a: 1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6), δ (ppm): 13.78 (s, 1H, OH), 10.99 (s, 1H, NH), 9.99 (s, 1H, NH), 9.84 (s, 1H, NH), 8.30 (d, 1H, $J = 8.4$ Hz, ArH), 7.91 (m, 2H, ArH), 7.67 (t, 1H, $J = 8.0$ Hz, ArH), 7.58 (t, 1H, $J = 8.0$ Hz, ArH), 7.44 (m, 3H, ArH), 7.34 (t, 2H, $J = 7.8$ Hz, ArH), 7.17 (t, 1H, $J = 7.4$ Hz, ArH); ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6), δ (ppm): 180.04, 173.36, 159.75, 139.30, 136.13, 129.37, 128.22, 127.70, 126.47, 126.15, 125.37, 125.12, 124.62, 123.21, 117.92, 106.54; HRMS found: m/z 338.0964, calcd for $[C_{18}H_{17}N_3O_2S^+]$ 338.0965.

3 结果与讨论

3.1 1a 对阴离子的光谱响应

乙腈溶液中 **1a** 的吸收光谱随 F^- 浓度的变化轨迹示于图 2(a). 随阴离子浓度提高, 240 nm 处吸收峰蓝移至 233 nm, 320~400 nm 处的吸收带显著增强、且具有精细的振动结构; 与此同时, 于 239 和 268 nm 观察到两个清晰的等吸收点, 表明 **1a** 与 F^- 形成了具有确定组成的阴离子配合物. 等摩尔连续变化法实验表明, **1a** 与 F^- 的结合计量比为 1:1. AcO^- 和 $H_2PO_4^-$ 引起 **1a** 吸收光谱类似的变化; 而 HSO_4^- , NO_3^- , Cl^- , Br^- 等对吸收光谱的影响极弱或几无影响, 表明 **1a** 的光谱响应与阴离子碱性相关(图 2(b)). 非线性拟合 372 nm 处吸光度与阴离子浓度关系曲线, 得到 **1a** 的阴离子结合常数分别为 F^- $(5.23 \pm 2.51) \times 10^6$, AcO^- $(1.24 \pm 0.60) \times 10^6$ 和 $H_2PO_4^-$ $(2.80 \pm 0.60) \times 10^5$ $L \cdot mol^{-1}$, 与阴离子碱性顺序一致.

图 3 为乙腈溶液中 **1a** 荧光光谱对 F^- 的响应. 由图可见, 乙腈中 **1a** 仅发射 400 nm 短波长荧光; F^- 离子存在时, 400 nm 处荧光减弱, 同时于长波长 535 nm 处出现新的荧光峰, 并随 F^- 离子浓度增大而增强, 485 nm 处出现等发射点. 其他阴离子如 AcO^- 和 $H_2PO_4^-$ 的引入导致类似的荧光光谱变化, 而 HSO_4^- , NO_3^- , Cl^- , Br^- 的加入所引起的荧光光谱变化较弱.

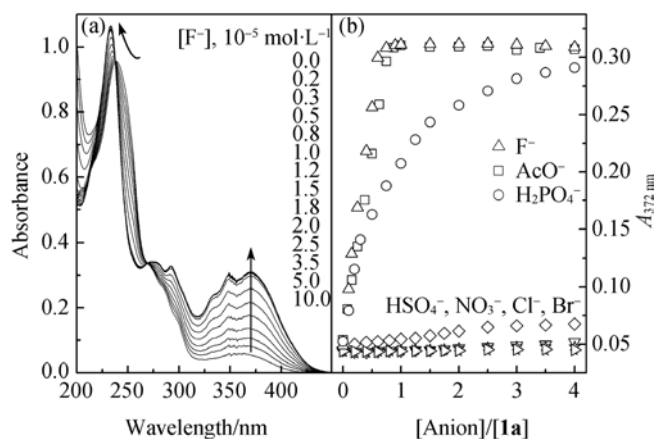


图 2 (a)乙腈溶液中氟离子存在时 **1a** 的吸收光谱和 (b)372 nm 处吸光度对阴离子浓度关系曲线 $[1a] = 2.0 \times 10^{-5} mol \cdot L^{-1}$

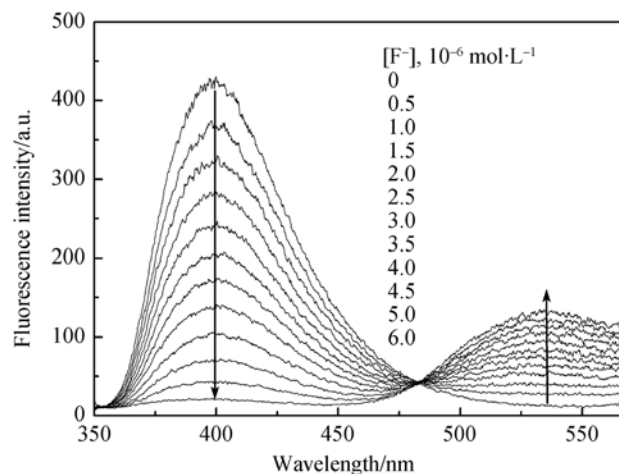


图 3 乙腈溶液中氟离子存在时 **1a** 的荧光光谱 $[1a] = 5.0 \times 10^{-6} mol \cdot L^{-1}$

为了解 535 nm 处长波长荧光发射态的性质, 我们将 **1a** 分子中羟基甲基化, 得到对照物 **1c**. 与 **1a** 相似, 乙腈中加入阴离子后 **1c** 位于 320~400 nm 的吸收

带增强; 位于 395 nm 处荧光猝灭, 但长波长处并无新的荧光峰产生, 表明 **1a** 之 535 nm 荧光发射与酚羟基 OH 质子有关, 应系源自激发态质子转移态。

3.2 **1a** 的基态分子构型

已知水杨酸衍生物苯环上羟基与邻位羰基形成一定强度的分子内六元环氢键是其发生激发态分子内质子转移反应的首要条件^[23-25]。乙腈中 **1a** 仅发射短波长正常荧光, 意味着 **1a** 分子中羟基 OH 与羰基 O 之间无分子内氢键或分子内氢键较弱, 不足以发生激发态分子内质子转移。为此我们合成了模型化合物 **2a**, 即将 **1a** 分子中的酚羟基由萘环 β -位移至 α -位, 以提高酚羟基酸性, 预计其分子内氢键将强于 **1a**, 并可能观察到 ESIPT 荧光。

为比较 **1a** 和 **2a** 分子内氢键强度, 开展了红外光谱和核磁共振波谱实验, 有关结果列于表 1。由 IR 数据可见, **1a** 和 **2a** 之羰基伸缩振动频率分别为 1646 和 1635 cm^{-1} , 而不含邻位羟基的 2-萘甲酰胺基苯基硫脲之羰基振动带位于 1665 cm^{-1} 。显然邻位羟基取代的 **1a** 和 **2a** 之羰基的伸缩振动频率均向低波数移动, 说明形成了一定强度的分子内氢键; 由振动频率变化值可知, 羟基位于 α -位的 **2a** 的分子内氢键强于羟基位于 β -位的 **1a** 的。

表 1 **1a** 和 **2a** 的部分 IR 和 NMR 数据

Compound	$\nu_{\text{C=O}}/\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu_{\text{C=O}}/\text{cm}^{-1}$	$\delta_{\text{O-H}}/\text{ppm}$	$\Delta\delta_{\text{O-H}}/\text{ppm}$
1a	1646	-19 ^{a)}	11.52	4.34 ^{b)}
2a	1635	-30 ^{a)}	13.78	6.26 ^{c)}

a). 以 2-萘甲酰胺基苯基硫脲 C=O 伸缩振动频率 1665 cm^{-1} 为参考。b). 以 β -萘酚 OH 质子化学位移 $\delta_{\text{OH}} = 7.18$ ppm 为参考。c). 以 α -萘酚 OH 质子化学位移 $\delta_{\text{OH}} = 7.52$ ppm 为参考

¹H NMR 结果显示, CD_3CN 中 **1a** 和 **2a** 之 OH 质子化学位移分别为 11.52 和 13.78 ppm。与 **1a** 对应的 β -萘酚的 δ_{OH} 为 7.18 ppm, 由于邻位羰基的存在, **1a** OH 质子的核磁信号向低场移动了 4.34 ppm; 而与 **2a** 对应的 α -萘酚的 δ_{OH} 为 7.52 ppm, 与 **2a** 中酚 OH 质子化学位移相差达 6.26 ppm, 说明 **2a** 中羟基质子形成的氢键强度更大。因此, IR 和 ¹H NMR 实验均表明, **2a** 中邻位羟基 OH 与羰基 O 之间的分子内氢键强于 **1a**, 与理论预计吻合。

图 4 为有机溶剂中 **1a** 和 **2a** 及其相应的模型化合物邻羟基萘甲酰胺苯胺 **1b** 和 **2b** 的荧光光谱。已知 **1b** 长波长荧光和 **2b** 荧光均源自 ESIPT 态^[26]。与 **1b** 不同, **1a** 仅发射位于 400 nm 的正常荧光, 长波长处观察不到 ESIPT 荧光(图 4 (b)和(d)), 可见 **1a** 酚羟基与羰基间的分子内氢键较弱, 不足以诱发 ESIPT。 **2a** 荧光峰

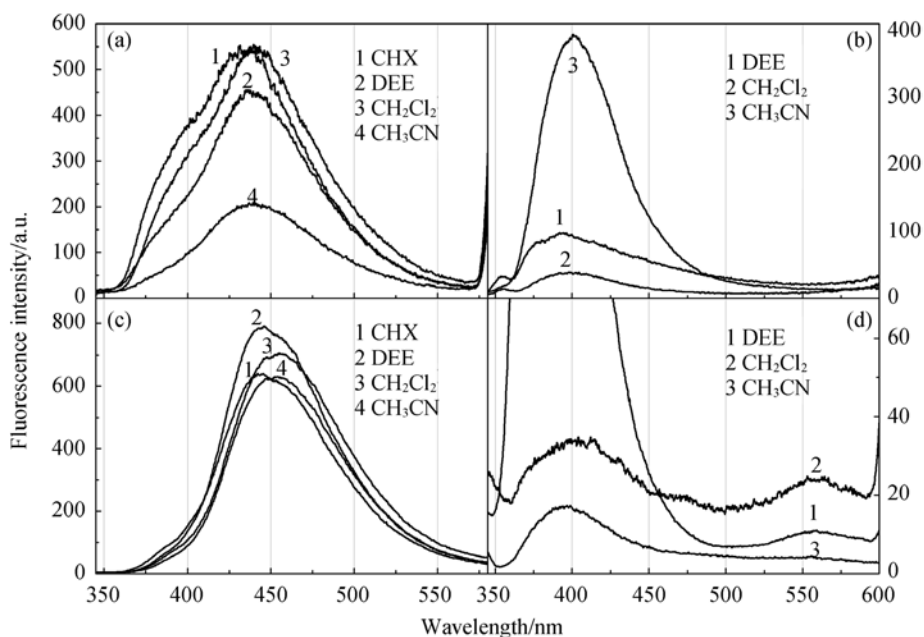


图 4 有机溶剂中 **2a(a)**, **1a(b)**, **2b(c)** 和 **1b(d)** 荧光光谱

有机溶剂: CHX, 环己烷; DEE, 乙醚; CH_2Cl_2 , 二氯甲烷; CH_3CN , 乙腈

与邻羟基萘甲酰胺苯胺 **2b** 的 ESIPT 荧光峰位置接近, 可见 **2a** 在这些溶剂中亦发射 ESIPT 荧光, 该结果同时也说明 **2a** 较强的分子内氢键确系发射 ESIPT 荧光的前提条件.

为了解 **1a** 和 **2a** 分子中其它活泼氢是否形成分子内氢键, 我们往二者的 CD_3CN 溶液中逐渐加入氢键受体溶剂 $\text{DMSO-}d_6$, 观察到 **1a** 和 **2a** 的活泼质子核磁信号因 $\text{DMSO-}d_6$ 引入而改变. 由于 $\text{DMSO-}d_6$ 分子 O 原子可与 OH、NH 质子形成分子间氢键而使质子的核磁信号向低场移动; 若 OH、NH 质子参与形成分子内氢键, 则其核磁位移受到溶剂中氢键受体 O 的影响相对较弱, 变化较小. 因此, $\text{DMSO-}d_6$ 溶剂所引起的核磁位移改变的程度可间接指示分子内氢键的强度^[27,28].

实验发现, 随 $\text{CD}_3\text{CN}/\text{DMSO-}d_6$ 混合溶剂中 $\text{DMSO-}d_6$ 体积分数提高, **1a** 和 **2a** 芳香 CH 的核磁位移变化较小, 而活泼 NH 和 OH 质子的核磁信号均向低场移动, 但移动的幅度不尽相同. 图 5 为 **1a** 和 **2a** 活泼质子核磁位移的改变量 ($\Delta\delta$) 与混合溶剂中 $\text{DMSO-}d_6$ 体积分数的关系曲线. 由分子结构可知, **1a** 和 **2a** 之 NH^3 皆无形成分子内氢键的可能, 处于自由状态, 其核磁位移应受 $\text{DMSO-}d_6$ 的影响最大. 由图 5 可见, 两者中 NH^3 的 $\Delta\delta$ 值高达 1.7 ppm. 而受 $\text{DMSO-}d_6$ 影响最小的为 **2a** 中的 OH, $\Delta\delta$ 仅为 0.44 ppm,

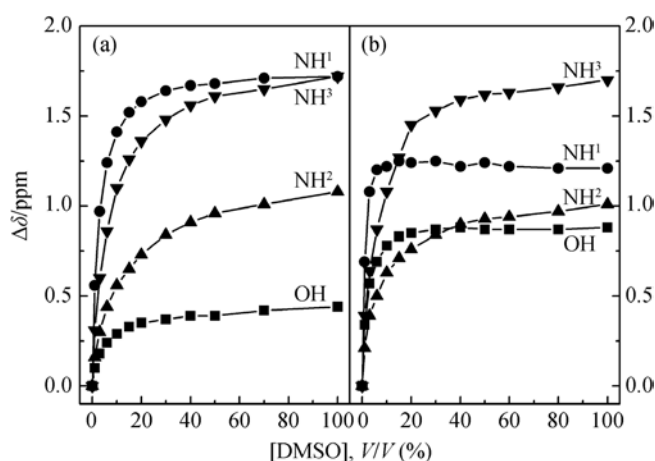


图 5 **2a** (a) 和 **1a** (b) 活泼 NH 和 OH 质子核磁位移变化 ($\Delta\delta$) 与 $\text{CD}_3\text{CN}/\text{DMSO-}d_6$ 混合溶剂中 $\text{DMSO-}d_6$ 体积分数关系曲线

说明其参与形成了较强的分子内氢键. 这一结果与前述红外光谱和核磁共振实验结果吻合. 与此类比, **1a** 中另外 3 个活泼氢 OH、 NH^2 和 NH^1 的核磁位移改变量 $\Delta\delta$ 分别为 0.88, 1.01 和 1.21 ppm, 均高于 **2a** 中 OH 的化学位移变化 (0.44 ppm), 而低于 **1a** 和 **2a** 中处于自由状态的 NH^3 质子之 $\Delta\delta$ 值, 表明 **1a** 分子中 OH、 NH^2 、 NH^1 与羰基 O 和硫脲 S 之间形成较弱的分子内氢键结构.

3.3 识别机理探讨

为进一步阐明 **1a** 与阴离子之间的氢键作用, 往 **1a** 与阴离子混合体系中加入质子性溶剂. 实验发现, 结合物的吸收光谱又逐渐恢复为阴离子不存在时 **1a** 自身的吸收光谱. 这是由于质子性溶剂与阴离子竞争 **1a** 分子中的氢键结合位点所致, 反映了 **1a** 与阴离子间的氢键作用本质.

核磁滴定是研究主客体相互作用的重要方法之一. 由 CD_3CN 中 AcO^- 存在时 **1a** 核磁波谱的变化轨迹(图 6)可见, 随 AcO^- 加入 **1a** 四个活泼 H 的核磁信号或向低场移动或变宽消失, 表现出与阴离子氢键结合的特征. 由于 **1a** 分子中的阴离子作用位点较多, 尚难确定其作用模式. 为此比较了相同条件下 **1a** 的对照物 **1c** 的核磁滴定谱图. **1c** 不含酚 OH, 阴离子结合位点应为硫脲的两个 NH 质子^[19,21,22].

实验发现, AcO^- 存在时 **1c** 苯环上邻近硫脲的 Ar-H 质子 H^a 的核磁信号向低场移动, 而与硫脲相距较远的 H^b 和 H^c 的信号则向高场移动. 这是由于阴离子与硫脲形成双重氢键时, 对其相邻苯环 CH 质子的核磁信号具有两个方面影响, 一方面通过化学键增强与硫脲直接相联的芳环 CH 质子的电子云密度, 造成屏蔽效应而使芳环 CH 质子核磁信号移向高场; 另一方面是因为静电引力诱导 CH 键极化, 使质子荷部分正电荷而引起去屏蔽效应, 芳环 CH 质子化学位移向低场移动. 后者因其静电作用特征而与空间距离有关, 随空间距离的增大迅速减小^[29-31]. 因此距离硫脲结合位点较近的 H^a , 第二种作用较为显著, 核磁信号向低场移动; 而苯环上其他 CH 质子距离硫脲基团较远, 第一种作用为主导, 核磁信号向高场移动. 对照图 6 可见, AcO^- 存在时 **1a** 之 H^a 核磁位移

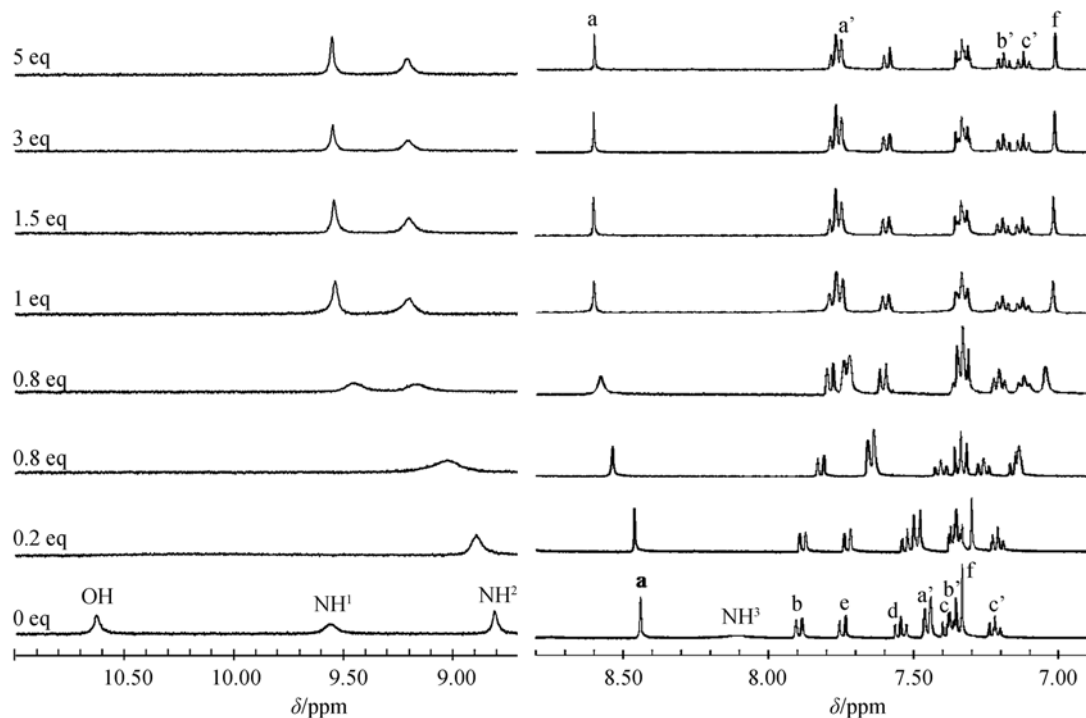


图 6 CD_3CN 中 AcO^- 存在时 **1a** 的核磁氢谱

$[1a] = 0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, AcO^- 当量数示于图中

向低场移动, 而 H^b 和 H^c 向高场移动, 与 **1c** 的类似, 表明 **1a** 与阴离子的氢键结合位点为硫脲上的两个 NH 质子.

我们推测, **1a** 分子两个硫脲 NH 质子与阴离子以双重氢键结合后, 形成了 **1a** 羰基 O 原子与羟基 OH 和硫脲中靠近羰基的 NH 之间、硫脲 S 原子与酰胺 NH 之间的氢键网络, 使 **1a**-阴离子结合物的平面性得以提高^[9], 增强酚羟基 OH 质子与羰基 O 之间的氢键结合能力, 激发态分子内质子转移得以发生(图 7). 可以预计, 酚羟基 OH 质子形成氢键后, 将使羟基 O 上的电子云移向苯环, 使与之相邻的 ArH 发生屏蔽效应, 化学位移向高场移动; 同时, 羰基 O 与邻位 OH 质子形成氢键后, 将增强其拉电子能力, 使与之相邻的 ArH 化学位移移向低场. 图 6 表明, 与 OH 相邻的 H^f 的化学位移向高场移动; 而与羰基相邻的 H^a 则向低场移动, 与上述预计相符, 支持了阴离子诱导受体 **1a** 分子构型变化从而形成分子内氢键的推论.

于此前提下继续增加阴离子浓度, 过量的阴离子当与酚羟基 OH 质子氢键结合, 可能破坏分子内质子转移, 而发生自酚羟基 OH 质子向阴离子的分子间

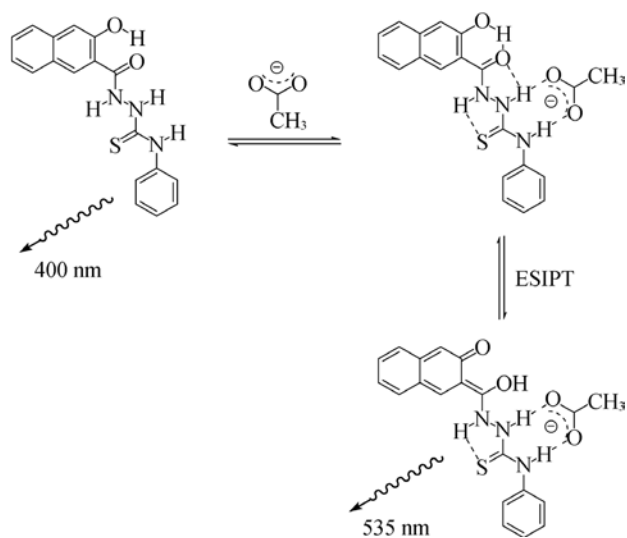


图 7 阴离子诱导激发态分子内质子转移荧光机理示意图

质子转移, 导致荧光峰蓝移^[19,20].

我们考察了过量阴离子存在时 **1a** 和 **1b** 的吸收和荧光光谱. 阴离子浓度大于 **1a** 数倍后, 吸收光谱未见任何变化, 但荧光光谱发生明显的蓝移和增强(图 8(a)). F^- 浓度由 2 倍量增至 20 倍量时, 荧光峰由

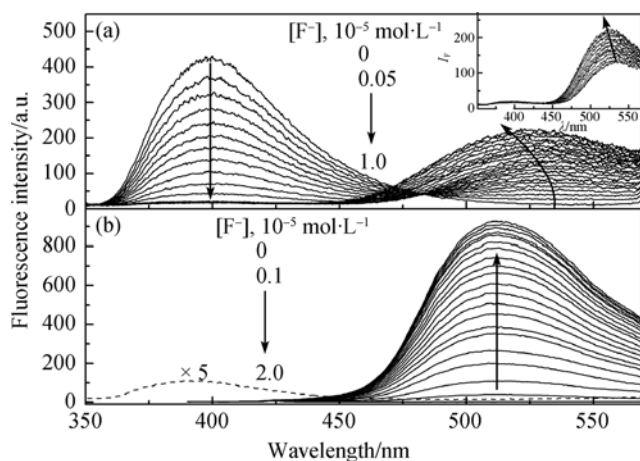


图 8 乙腈中氟离子存在时 **1a** (a) 和 **1b** (b)^[16] 的荧光光谱
 $[1a] = 5.0 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[1b] = 5.0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; (a)中插图为 F^- 浓度系 **1a** 的 2-20 倍量时的荧光光谱

535 nm 蓝移至 520 nm; 而不含硫脲结合位点的对照物 **1b**, 阴离子的引入仅能发生酚羟基质子向阴离子的分子间质子转移, 其荧光光谱表现为随阴离子的加入于 515 nm 处出现新的荧光峰(图 8(b))^[16]. 因此, 515 nm 处荧光应为酚羟基 OH 质子与阴离子间的分子间质子转移荧光, 与过量 F^- 存在下所引起的 **1a** 于 520 nm 的荧光类似, 可认为后者是 **1a** 酚羟基 OH 质子向阴离子的分子间质子转移荧光. 这一结果再次支持了前文提出的阴离子诱导 **1a** 发射分子内质子转移荧光的结论.

基于激发态质子转移机理的阴离子传感并不多

致谢 本工作得到国家自然科学基金(批准号: 20425518, 20835005)和国家基础科学人才培养基金(批准号: J0630429)项目资助.

参考文献

- Martínez-Mañez R, Sancenón F. Fluorogenic and chromogenic chemosensors and reagents for anions. *Chem Rev*, 2003, 103(11): 4419—4476
- Bell T W, Hext N M. Supramolecular optical chemosensors for organic analytes. *Chem Soc Rev*, 2004, 33(9): 589—598
- Martínez-Mañez R, Sancenón F. New advances in fluorogenic anion chemosensors. *J Fluorescence*, 2005, 15: 267—285
- 许胜, 刘斌, 田禾. 阴离子荧光化学传感器新进展. *化学进展*, 2006, 18(6): 687—697
- Kim S K, Yoon J. A new fluorescent PET chemosensor for fluoride ions. *Chem Commun*, 2002, 770—771

见. Choi 和 Hamilton^[18]最早报道了含有香豆素荧光团的大环酰胺受体, 受体的氨基与阴离子结合后, 受光激发时结合位点氨基向芳环发生电荷转移, 酸性提高, 因而打开受体与阴离子间的质子转移通道. 其后报道的该类传感分子大多基于激发态受体分子与阴离子的分子间质子转移^[16-18]或由于阴离子的加入使受体分子原有的分子内质子转移受到抑制^[19,20], 而基于阴离子诱导产生分子内质子转移的阴离子传感模式尚未见报道. 由于 **1a** 本身荧光与其激发态质子转移荧光峰位置差别较大, 可望实现不受受体浓度和激发光波动影响的阴离子比率式荧光传感.

4 结论

阴离子如 F^- 、 AcO^- 或 $H_2PO_4^-$ 等存在时, 乙腈中 **1a** 吸收和荧光光谱均发生显著变化: 吸收光谱 240 nm 处吸收蓝移至 233 nm, 320~400 nm 处吸收带显著增强, 且具有精细振动结构; 荧光光谱表现为 400 nm 处荧光猝灭, 同时于 535 nm 处出现新的荧光发射带. 实验表明, **1a** 的酚羟基 OH 质子与羰基 O 间的氢键作用较弱, 不足以发生激发态分子内质子转移荧光. 阴离子与 **1a** 硫脲部分氢键结合后, 诱导 **1a** 的分子构型变化, 使分子更趋平面化并形成较强的氢键网络结构. 因之酚羟基 OH 质子与羰基 O 之间氢键作用增强, 而开启质子转移通道. 观察到的阴离子诱导激发态分子内质子转移通道, 当为设计和发展阴离子荧光受体分子提供新的途径.

- 6 Gunnlaugsson T, Davis P, Glynn M. Fluorescent photoinduced electron transfer (PET) sensing of anions using charge neutral chemosensors. *Chem Commun*, 2001, 2556—2557
- 7 Gunnlaugsson T, Davis A P, O'Brien J E, Glynn M. Synthesis and photophysical evaluation of charge neutral thiourea or urea based fluorescent PET sensors for bis-carboxylates and pyrophosphate. *Org Biomol Chem*, 2005, 3(1): 48—56
- 8 Thiagarajan V, Ramamurthy P, Thirumalai D, Ramakrishnan V T. A novel colorimetric and fluorescent chemosensor for anions involving PET and ICT pathways. *Org Lett*, 2005, 7(4): 657—660
- 9 Wu F Y, Li Z, Guo L, Wang X, Lin M H, Zhao Y F, Jiang Y B. A unique NH-spacer for *N*-benzamidothiourea based anion sensors. Substituent effect on anion sensing of the ICT dual fluorescent *N*-(*p*-dimethylaminobenzamido)-*N'*-arylthioureas. *Org Biomol Chem*, 2006, 4(4): 624—630
- 10 Liu B, Tian H. A ratiometric fluorescent chemosensor for fluoride ions based on a proton transfer signaling mechanism. *J Mater Chem*, 2005, 15: 2681—2686
- 11 Nishizawa S, Kato Y, Teramae N. Fluorescence sensing of anions via intramolecular excimer formation in a pyrophosphate-induced self-assembly of a pyrene-functionalized guanidinium receptor. *J Am Chem Soc*, 1999, 121(40): 9463—9464
- 12 Kuo L J, Liao J H, Chen C T, Huang C H, Chen C S, Fang J M. Two-arm ferrocene amide compounds: Synclinal conformations for selective sensing of dihydrogen phosphate ion. *Org Lett*, 2003, 5(11): 1821—1824
- 13 Beer P D, Szemes F, Balzani V, Sala C M, Drew M G B, Dent S W, Maestri M. Anion selective recognition and sensing by novel macrocyclic transition metal receptor systems. ¹H NMR, electrochemical, and photophysical investigations. *J Am Chem Soc*, 1997, 119(49): 11864—11875
- 14 Atkinson P, Bretonniere Y, Parker D. Chemosensitive signaling of selected phospho-anions using lanthanide luminescence. *Chem Commun*, 2004, 438—439
- 15 Pohl R, Aldakov D, Kubát P, Jursíková K, Marquez M, Anzenbacher Jr P. Strategies toward improving the performance of fluorescence-based sensors for inorganic anions. *Chem Commun*, 2004, 1282—1283
- 16 Zhang X, Guo L, Wu F Y, Jiang Y B. Development of fluorescent sensing of anions under excited-state intermolecular proton transfer signaling mechanism. *Org Lett*, 2003, 5(15): 2667—2670
- 17 Zhao Y G, Zhang B G, Duan C Y, Lin Z H, Meng Q J. A highly selective fluorescent sensor for fluoride through ESPT signaling transduction. *New J Chem*, 2006, 30(8): 1207—1213
- 18 Choi K, Hamilton A D. A dual channel fluorescence chemosensor for anions involving intermolecular excited state proton transfer. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40(20): 3912—3915
- 19 Luxami V, Kumar S. Colorimetric and ratiometric fluorescence sensing of fluoride ions based on competitive intra- and intermolecular proton transfer. *Tetrahedron Lett*, 2007, 48(17): 3083—3087
- 20 Wu Y, Peng X, Fan J, Gao S, Tian M, Zhao J, Sun S. Fluorescence sensing of anions based on inhibition of excited-state intramolecular proton transfer. *J Org Chem*, 2007, 72(1): 62—70
- 21 Nie L, Li Z, Han J, Zhang X, Yang R, Liu W X, Wu F Y, Xie J W, Zhao Y F, Jiang Y B. Development of *N*-benzamidothioureas as a new generation of thiourea-based receptors for anion recognition and sensing. *J Org Chem*, 2004, 69(19): 6449—6454
- 22 Wu F Y, Li Z, Wen Z C, Zhou N, Zhao Y F, Jiang Y B. A novel thiourea-based dual fluorescent anion receptor with a rigid hydrazine spacer. *Org Lett*, 2002, 4(19): 3203—3205
- 23 Peteanu L A, Mathies R A. Resonance Raman intensity analysis of the excited-state proton transfer in 2-hydroxyacetophenone. *J Phys Chem*, 1992, 96: 6910—6916
- 24 Nishiya T, Yamauchi S, Hirota N, Baba M, Hanazaki I. Fluorescence studies of intramolecularly hydrogen-bonded *o*-hydroxyacetophenone, salicylamide, and related molecules. *J Phys Chem*, 1986, 90: 5730—5735
- 25 Morgan M A, Orton E, Pimentel G C. Characterization of ground and electronically excited states of *o*-hydroxybenzaldehyde and its non-hydrogen-bonded photorotamer in 12 K rare gas matrixes. *J Phys Chem*, 1990, 94: 7927—7935
- 26 郭琳. 水杨酰苯胺衍生物激发态质子、电荷转移和阴离子传感. 博士学位论文. 厦门: 厦门大学, 2007, 129—134

- 27 Phil Pitner T, Urry D W. Proton magnetic resonance studies in trifluoroethanol. Solvent mixtures as a means of delineating peptide protons. *J Am Chem Soc*, 1972, 94(4): 1399—1400
- 28 Zouikri M, Vicherat A, Aubry A, Marraud M, Boussard G. Azaproline as a β -turn-inducer residue opposed to praline. *J Peptide Res*, 1998, 52: 19—26
- 29 Boiocchi M, Boca L D, Esteban-Gómez D, Fabbrizzi L, Licchelli M, Monzani E. Nature of urea-fluoride interaction: inceptant and definitive proton transfer. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(50): 16507—16514
- 30 Esteban-Gómez D, Fabbrizzi L, Licchelli M. Why, on interaction of urea-based receptors with fluoride beautiful colors develop. *J Org Chem*, 2005, 70(14): 5717—5720
- 31 Boiocchi M, Fabbrizzi L, Taglietti A, Tiengo F. (Benzylideneamino)thioureas-chromogenic interactions with anions and N-H deprotonation. *Eur J Org Chem*, 2006, 3567—3574