

学校编码: 10384
学号: B200125011

分类号 _____ 密级 _____
UDC _____

厦 门 大 学
博 士 学 位 论 文

超分子体系中的分子内电荷转移
反应机理和应用

刘力宏

指导教师姓名: 江云宝 教授

申请学位级别: 博 士

专 业 名 称: 分 析 化 学

论文提交日期: 2005 年 1 月

论文答辩时间: 2005 年 1 月

学位授予日期: 2005 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2005 年 1 月

**Intramolecular Charge Transfer in
Supramolecular Systems: Reaction Mechanism
and Applications**

**A Dissertation Submitted for the Degree of
Doctor of Philosophy**

by

Liu Li-Hong

Directed by Professor Jiang Yun-Bao

Department of Chemistry, Xiamen University

December 2004

厦门大学学位论文原创性声明

兹提交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文而产生的权利和责任。

声明人（签名）：

2004年8月 日

中文摘要.....	i
英文摘要.....	vii
第一部分 前言	1
第一章 光诱导分子内电荷转移(ICT)荧光传感与分子识别.....	1
1.1 分子识别.....	1
1.2 荧光传感光物理模型.....	4
1.2.1 光诱导电子转移(Photoinduced Electron Transfer, PET)机制.....	5
1.2.2 分子内电荷转移(Intramolecular Charge Transfer, ICT)机制.....	6
1.2.3 荧光单体-激基缔合物/激基复合物(monomer-excimer/excplex)机制.....	8
1.3 冠醚衍生物对阳离子的荧光传感.....	10
1.3.1 基于PET机制的阳离子荧光传感.....	10
1.3.2 基于ICT机制的阳离子荧光传感.....	12
1.3.3 基于monomer-excimer机制的阳离子荧光传感.....	17
1.4 硼酸衍生物对单糖分子的荧光传感.....	18
1.4.1 基于PET机制的单糖分子荧光传感.....	20
1.4.2 基于ICT机制的单糖分子荧光传感.....	24
1.4.3 基于分子间竞争结合的单糖分子荧光传感.....	27
1.5 论文设想.....	28

第二部分 实验部分.....	31
第二章 实验.....	31
2.1 主要试剂.....	31
2.2 仪器与方法.....	32
2.3 合成与表征.....	33
2.3.1 对二烷基氨基苯甲酰胺苯并冠醚衍生物和模型化合物的合成	33
2.3.2 对二烷基氨基苯甲酰胺苯并硼酸衍生物的合成.....	36
2.3.3 对(<i>N</i> -取代苯基)氨基苯甲酸和对(<i>N</i> -甲基- <i>N</i> -取代苯基)氨基苯甲 酸衍生物的合成.....	37
2.3.4 苯胺基取代的萘甲酰胺衍生物的合成.....	42
第三部分 基于对二甲氨基苯甲酰胺苯胺分子内电荷转移的天平型双重荧 光分子传感器.....	47
前言.....	47
第三章 D-A-D' “天平”型 ICT 双重荧光传感器对碱金属、碱土金属的 识别.....	51
3.1 结果与讨论.....	52
3.1.1. 基态结构.....	52
3.1.2. 吸收光谱.....	53
3.1.3. 荧光光谱.....	58
3.1.3.1 溶剂效应.....	58
3.1.3.2 阳离子诱导荧光光谱变化.....	60
3.1.4 结果分析.....	63
3.1.5 长链烷基冠醚衍生物 4 (HM-Crown)	68
3.2 结论.....	70

第四章 基于对二甲氨基苯甲酰苯胺双重荧光的单糖荧光传感.....	71
4.1 结果与讨论.....	71
4.1.1 硼酸与单糖的结合.....	71
4.1.2 荧光光谱.....	72
4.1.2.1 溶剂效应.....	72
4.1.2.2 酸度诱导荧光光谱变化.....	74
4.1.2.3 糖分子结合诱导荧光光谱变化.....	76
4.1.3 结果分析.....	76
4.2 结论.....	80
第四部分 对(<i>N</i> -取代苯基)氨基苯甲酸衍生物、萘甲酰苯胺衍生物分子内 电荷转移研究.....	81
第五章 对(<i>N</i> -取代苯基)氨基苯甲酸、对(<i>N</i> -甲基- <i>N</i> -取代苯基)氨基苯甲 酸衍生物分子内电荷转移.....	82
前言.....	82
5.1 结果与讨论.....	87
5.1.1 基态构型.....	87
5.1.2 吸收光谱.....	89
5.1.3 荧光光谱.....	98
5.1.4 激发态偶极矩.....	101
5.1.5 质子性溶剂中的吸收光谱与荧光光谱.....	103
5.1.6 时间分辨荧光衰减实验.....	107
5.1.7 线性自由能关系.....	110
5.2 结论.....	117
第六章 萘甲酰苯胺衍生物分子内电荷转移.....	119

目 录

前言.....	119
6.1 结果与讨论.....	122
6.1.1 基态构型.....	122
6.1.2 吸收光谱.....	124
6.1.3 荧光光谱.....	125
6.1.4 线性自由能关系.....	127
6.2 结论.....	130
参考文献.....	131
附录.....	154
论文创新点.....	154
本文涉及的符号和缩略语.....	155
攻读博士学位期间所获奖项.....	158
攻读博士学位期间发表和交流的论文.....	158
致谢.....	160

超分子体系中的分子内电荷转移反应机理和应用

摘 要

原子和分子在微观空间范畴内运转,故需借助特殊的分子(分子传感器)现场实时地反映该运动。即所构造的分子传感器能够在微观与宏观之间起到桥梁作用。作为分子传感“桥梁”的基于光诱导电子转移(PET)、分子内电荷转移(ICT)及激基缔合物/激基复合物形成(excimer/exciple)的各种荧光传感器应运而生。

本论文报道了两类具有分子内电荷转移双重荧光的分子传感器,开展了金属阳离子和单糖分子的荧光传感与识别研究。基于结合目标分子后主体分子CT与LE荧光强度比值变化,建立了阳离子及单糖分子的荧光比值分析法。同时,系统研究了对(*N*-取代苯基)氨基苯甲酸衍生物、对(*N*-甲基-*N*-取代苯基)氨基苯甲酸衍生物以及 α -和 β -萘甲酰苯胺系列衍生物分子内电荷转移特性,讨论了所研究分子在分子传感与识别中的潜在应用。

全文共分四部分:

第一部分为前言,第一章简要介绍了荧光传感器所涉及的光物理机理,并评述了荧光传感器与分子识别的最新进展,内容包括:(1)分子识别基本概念,(2)荧光传感器涉及的主要光物理机理,(3)冠醚衍生物与阳离子的作用及识别,(4)硼酸衍生物与单糖分子的作用及识别。在此基础上提出论文设想。

第二部分为实验部分,介绍了主要试剂、仪器和相关化合物的合成与表征。

第三部分包括第三、第四章,分别介绍了两类基于对二甲氨基苯甲酰苯胺分子骨架的荧光传感器。

近期, 我们系统研究了对二甲氨基苯甲酰取代苯胺衍生物的分子内电荷转移荧光。研究表明, 此类分子同时包含苯甲酰苯胺型(BA-型)与对二甲氨基苯甲酰胺型(DMABA-型)两类相互竞争 ICT 反应过程: BA-型电荷转移系由取代苯胺向苯甲酰基, 此类型荧光体的量子产率较低; DMABA-型电荷转移方向为二甲氨基向苯甲酰胺, 此类型荧光体的量子产率较高。研究发现, 当苯胺基上取代基为拉电子取代基时, 电荷转移方向可被有效地调控, 由 BA-型转变为 DMABA-型, 取代苯胺基为电子受体, 荧光光谱表现为荧光量子产率和 I_{CT}/I_{LE} 值提高。该结果为建立基于对二甲氨基苯甲酰苯胺分子骨架的荧光传感器提供了光物理基础。

第三章设计合成了 4 个包含苯胺基冠醚的对二烷基氨基苯甲酰苯胺衍生物, 二烷基分别为 (1) 甲基, (2) 乙基, (3) 丁基, (4) *N*-甲基-*N*-十六烷基。此类分子可对碱金属、碱土金属离子进行双重荧光传感。分别考察了 4 个主体分子以及 3 个相应模型化合物的吸收光谱与荧光光谱。主体分子结合碱(土)金属离子后, 荧光量子产率增强, I_{CT}/I_{LE} 值提高。表明结合阳离子后苯并冠醚的取代基性质发生显著变化, 由结合阳离子前的推电子取代基性质转变为拉电子取代基性质。将对二甲氨基苯甲酰取代苯胺系列化合物的光谱数据与冠醚主体分子结合阳离子后的光谱数据关联, 可以确定苯并冠醚在基态和激发态所具有的电子特性。所研究的冠醚主体分子中存在两个竞争的电荷转移通道, 通过荧光光谱滴定, 揭示了有趣的分子内电荷转移方向的翻转。当冠醚饱和结合阳离子后, DMABA-型的 CT 压制 BA-型 CT, 分子结构由 **D-A-D'** 型转变为 **D-A-A'** 型。该过程可以理解为阳离子与冠醚结合后改变了冠醚的取代基性质。本论文合成的苯并冠醚系列衍生物与阳离子结合后苯并冠醚处于电子受体中, 电荷转移促进阳离子的络合, 不存在因电荷转移所引起的阳离子溅射现象, 并且分子结构较为刚性, 与阳离子结合前后不存在构型扭转, 因此与阳离子的结合常数较大。结合常数变化顺序为 $Ca^{2+} \sim Mg^{2+} \sim Ba^{2+} > Na^{+} \sim Li^{+} > K^{+}$ 。二烷基分别为二乙基和二丁

基的冠醚衍生物, Ca^{2+} 结合所引起的 CT 荧光强度增长倍数分别为 26 和 21, 如此显著的荧光增强仅见于 PET 型荧光传感器以及少数设计完美的 ICT 荧光传感器。

硼酸基团与顺式二醇可发生反应形成硼酸酯, 该反应为可逆反应。因此, 将硼酸基团用于构造糖分子传感器成为可能。第四章设计合成了基于对二烷基氨基苯甲酰苯胺分子骨架的硼酸衍生物——对二烷基氨基苯甲酰胺苯并硼酸。二烷基分别为二甲基和二丁基。分子中硼酸基团 ($m\text{-B}(\text{OH})_2$) 的 Hammett 取代基常数为 -0.01 , 接近于 $-\text{H}$ 。水溶液中, 随溶液 pH 值提高, 硼原子的杂化态由 sp^2 转变为 sp^3 , 形成硼负离子 ($m\text{-B}(\text{OH})_3^-$), 后者的 Hammett 常数为 -0.48 , 为强推电子取代基。它的产生促进了 BA-型分子内电荷转移, 导致荧光量子产率降低。中性水溶液中, 硼酸基团与单糖作用, 亦可导致硼原子杂化态由 sp^2 向 sp^3 的转变: 未结合糖分子时, 间位硼酸的硼原子为 sp^2 杂化, 取代基性质属于中性基团; 结合糖分子后, 硼原子杂化态为 sp^3 , 取代基性质属于强推电子基团。这与第三章中冠醚分子结合阳离子前后取代基性质变化相反。籍此可将该章内容作为基于对二甲氨基苯甲酰苯胺分子内电荷转移荧光传感器设计的另一重要补充。单糖分子存在时, 主体分子荧光光谱中的短波长荧光强度降低, 长波长荧光强度略有升高, 总荧光量子产率降低, 认为系单糖与硼酸基团的结合改变了硼原子的杂化态, 使其推电子能力提高, BA-型分子内电荷转移被促进所致。据此建立了单糖分子选择性传感的荧光强度比值法。发现主体分子对果糖的结合常数高于半乳糖、葡萄糖。将短波长荧光强度与单糖浓度关联, 拟合得到的结合常数数值同样表明对果糖的结合能力强。比较果糖的结合常数, 表明将主体分子中二甲氨基替换为二正丁氨基改善了该类分子对果糖的识别特性。

第四部分为基础光物理研究, 共分两章。系统研究了对 (N -取代苯基) 氨基苯甲酸衍生物 (X-PhABA)、对 (N -甲基- N -取代苯基) 氨基苯甲酸衍生物

(X-MPhABA) (第五章) 和 α -(β -) 萘甲酰苯胺衍生物 (第六章) 的分子内电荷转移性质。

从结构上, 可以将对二甲氨基苯甲腈视为氨基一端连接芳环, 另两端分别连接两个烷基链。该结构类型分子的电荷转移光物理研究已相当深入。但二苯胺类分子 (即氨基两侧均连接芳环) 的电荷转移光物理研究相对较少。

为了深入理解对 (*N*-苯基) 氨基苯甲酸衍生物的 CT 光物理行为, 论文第五章系统考察了两系列 (X-PhABA 和 X-MPhABA) 12 个化合物在 8 种非质子性溶剂中的光谱行为。应用 B3LYP/6-31G* 方法计算了 X-PhABA 的基态结构, 计算表明, 基态下分子构型扭转, 但扭曲二面角及键长受苯胺基上取代基的影响较小, 说明 X-PhABA 的基态结构并未因取代基的引入而发生明显变化, 预示着取代基对 X-PhABA 的光物理行为的影响均源于电子效应。吸收光谱的微小变化进一步表明苯胺基对/间位取代基的引入对系列衍生物的基态结构无明显影响, 与理论计算结果一致。由荧光光谱可知, X-PhABA 和 X-MPhABA 系列衍生物在非质子性溶剂中多发射单重荧光。同一溶剂中, 随苯胺基推电子能力增强, 荧光发射峰红移。比较同一化合物在不同溶剂中的荧光光谱, 发现荧光发射峰随溶剂极性提高而显著红移, 半峰宽逐渐增大。荧光量子产率则随溶剂极性提高逐渐降低。表明 X-PhABA 的荧光发射态具有电荷转移特征。X-MPhABA 系列衍生物的荧光光谱的变化类似, 说明其荧光发射态为 CT 态。采用激光单光子计数法, 测量了 X-PhABA 系列衍生物在系列溶剂中的荧光寿命, 获得类似结论。将 X-PhABA 的 ν_{flu}^{max} 与已知偶极矩的对二甲氨基苯甲腈在对应溶剂中的 ν_{flu}^{max} 关联, 得到 X-PhABA 在激发态时的偶极矩。认为 X-PhABA 和 X-MPhABA 较大的激发态偶极矩系氮原子上孤对电子离域, 与苯环形成大的共轭体系所致。文献中所报道氨基单烷基取代衍生物分子不具有 CT 态荧光发射; 本文所研究系列分子 X-PhABA 为氨基单芳基取代衍生物, 却具有强烈的 CT

荧光发射, 表明 X-PhABA 的发光机制具有其特殊性, 可归因于 *N*-苯基共轭效应。比较了两个系列分子在质子性溶剂中的荧光光谱, 进一步支持了 *N*-苯基共轭效应的作用。X-PhABA 和 X-MPhABA 在系列非质子性溶剂中的 CT 荧光发射能量与取代基常数 σ 间存在线性关系。除个别溶剂(如 ACN) 偏离较大外, 各溶剂中的线性斜率总体一致, 并且 X-PhABA 与 X-MPhABA 体系的斜率相近。可以认为, X-PhABA 与 X-MPhABA 具有类似的 CT 发射态。所获得的高的线性斜率 (0.72 eV) 和反应常数 ρ (-12.5) 值表明 CT 态中极高的电荷分离程度, 可能系 *N*-苯基共轭效应所致。 ρ 值均为负值, 表明取代基的推电子能力提高有利于反应, 由此可知取代基位于 X-PhABA 和 X-MPhABA 荧光体的电子给体中。该结果为新型荧光传感器的构建提供了实验依据。

苯甲酰苯胺双重荧光现象的研究始自二十世纪七十年代, 并分别提出了双质子转移模型与分子内电荷转移模型。我们曾通过改变苯甲酰苯胺分子中苯甲酰或苯胺芳环上的取代基的方法, 调控电子给体或电子受体的氧化还原电位, 在此基础上考察苯甲酰苯胺衍生物的长波长荧光发射的相应变化, 进而揭示该类分子的激发态电荷转移特征。本文将有关研究方法拓展至萘甲酰苯胺衍生物。

论文第六章考察了 α -萘甲酰苯胺和 β -萘甲酰苯胺两个系列 20 个衍生物的吸收和荧光光谱。环己烷中观测到长波长荧光随取代基推电子能力和溶剂极性提高而红移, 说明长波长荧光发射态的 CT 特征。通过比较它们在环己烷中 CT 荧光的取代基效应, 揭示了 α -萘甲酰、 β -萘甲酰作为电子受体时存在差异。研究发现, 环己烷中萘甲酰苯胺衍生物的 CT 态光发射能量与取代基 Hammett 常数间存在线性关系。 α -萘甲酰苯胺系列衍生物的线性斜率值 (0.42 eV, $\gamma = 0.9778$, $n = 7$) 较 β -萘甲酰苯胺系列衍生物的 (0.32 eV, $\gamma = 0.9771$, $n = 7$) 高, 且后者与相应的苯甲酰苯胺衍生物的线性斜率 0.31 eV 接近。 ρ 值分别为 -7.12 (α -萘甲酰苯胺)、-5.42 (β -萘甲酰苯胺) 和 -5.25 (苯

甲酰苯胺), 负号表示取代基的推电子能力提高有利于 CT。 ρ 数值表明 α -萘甲酰苯胺的 CT 态电荷分离程度高于 β -萘甲酰苯胺的 CT 态, 后者与苯甲酰苯胺的电荷分离程度相近。 α -萘甲酰苯胺和 β -萘甲酰苯胺间的差异可能源于 α -萘甲酰基与 β -萘甲酰基接受电子能力的不同, α -萘甲酰苯胺所具有的较小的截矩意味着 α -萘甲酰基较强的接受电子的能力。比较考察了四组模型化合物的荧光光谱, 表明电子受体的接受电子能力和位阻效应的差异并不影响 CT 荧光发射能量与取代基 Hammett 常数间的线性斜率。可见, α -萘甲酰苯胺和 β -萘甲酰苯胺间的差异并非 α -萘甲酰苯胺中较大的位阻所引起(萘环 C-8 位与酰胺键中羰基间的位阻效应)。 α -萘甲酰苯胺之 CT 态更高的电荷分离程度可能系萘分子 1L_a 态短轴极化促进电荷转移所致。我们认为萘分子中 $S_1({}^1L_b)/S_2({}^1L_a)$ 间的振动耦合现象是导致 α -萘甲酰苯胺系列的线性斜率值较 β -萘甲酰苯胺系列的高的重要原因之一。显然, α -萘甲酰基与 β -萘甲酰基作为电子受体不仅接受电子能力不同, 在电荷转移途径上亦存在差异。该研究有助于进一步认识萘分子 α 位和 β 位取代在电荷转移途径上的差异, 可资指导新型电荷转移传感体系中萘基作为电子给体或受体的选择。

关键词: 超分子化学, 分子内电荷转移, 荧光传感, 取代基效应, 溶剂效应

Intramolecular Charge Transfer in Supramolecular Systems Reaction Mechanism and Applications

Abstract

The all-pervasive nature of chemical species means that their observation is of critical importance if we are to understand what is around and within us. Since atoms and molecules operate on a space-scale which is far smaller than ours, we need specially equipped molecules positioned at the scene to report on the action. Among their special capabilities, the reporter molecules must have a means of bridging the nanometric and metric space-scales. Many fluorescent sensors utilizing photoinduced electron transfer (PET), intramolecular charge transfer (ICT), and excimer/exiplex formation mechanisms have been developed as a “bridge” for molecule sensing.

In this dissertation, the ICT dual fluorescent sensors for metal cations and monosaccharides have been constructed. Based on the change in the CT to LE intensity ratio of the sensor molecules in the presence of target molecule, the ratiometric fluorescent assay for cations and monosaccharides was established. Systematic investigations on the ICT character of substituted phenylamino benzoic acids and 1- and 2- naphthylidene were carried out and their potential applications in molecular recognition and fluorescent sensing were discussed.

This dissertation consists of four parts.

Part 1 is the preface of dissertation. The progresses of molecular recognition and fluorescent sensing were briefly described in chapter 1. The content of this chapter includes (1) the concept of molecule recognition, (2) the classification of molecular sensors according to the nature of the photoinduced process, (3) cation recognition based on crown

ether, and (4) monosaccharide sensors based on boronic acid. The research proposals to be carried out were presented in the same chapter.

In Part 2, the synthesis details and characterization of 41 new compounds were described. The equipments, materials, and methods involved in this dissertation were reported.

The molecular sensors based on 4-dimethylaminobenzanilide were described in Part 3 that includes of chapters 3 and 4.

Recently, we investigated the intramolecular charge transfer in a series of dual fluorescent 4-dimethylaminobenzanilides with *para*- or *meta*-substituent at the amido phenyl ring. We showed that with 4-dimethylaminobenzanilides, there exists two competitive CT channels, one from dimethylamino donor to the benzamide moiety as what was assigned for 4-dimethylaminobenzamide (the DMABA-like CT), and the other from the amido aniline to benzoyl as was shown with benzanilides (the BA-like CT). It was found that substitution at the amido phenyl ring in 4-dimethylaminobenzanilides by an electron withdrawing substituent could switch the excited-state CT from the BA-like to the DMABA-like. In the latter case the benzanilide moiety becomes electron acceptor. This opens up a new way of constructing CT fluorophore for molecular sensing that the binding site within the electron acceptor.

In chapter 3, four dual fluorescent fluoroionophores derived from 4-dialkylaminobenzanilides (alkyl = methyl, ethyl, *n*-butyl, and *N*-methyl,*N'*-*n*-hexadecyl) with the amido phenyl ring being an arm of 15-crown-5 were designed and synthesized as sensors for alkaline and alkaline earth metal cations. The absorption and fluorescence spectra of four fluoroionophores and their model molecules with *N*-isopropylamide instead of *N*-phenylamide were recorded. It was found that upon complexation with alkali and alkaline-earth metal ions, the fluorescence quantum yields and the CT to LE intensity ratios of four fluoroionophores in acetonitrile increased. Meanwhile, the LE band position

experienced a substantial red-shift. These indicated that the addition of metal ion resulted in a significant change in the substituent properties of the benzo-15-crown-5 moiety in the four fluoroionophores. The correlation between the spectral change and the substituent character can be used as a spectral ruler to define the cation modulated electronic character of the benzo-15-crown-5 moiety in the ground and excited states. As there existed two competitive charge transfer channels (the DMABA-like and the BA-like), the peculiar photophysical changes of the four fluoroionophores indicated an interesting reversal of the intramolecular charge transfer due to metal ion binding to the crown ether moiety. Upon saturated binding of metal ion, the DMABA-like CT channel predominates over the BA-like CT, with the molecular pattern of fluoroionophores changing from D-A-D' to D-A-A'. These changes can be understood in terms of the enhancement of the intramolecular charge transfer of fluoroionophores due to direct interaction between the bound metal ion and benzo-15-crown-5 that changes the 4-aminobenzo-15-crown-5 moiety in fluoroionophores from electron donor to electron acceptor. Based on the change in the CT to LE intensity ratio of fluoroionophores in the presence of metal ions, a ratiometric fluorescent assay for alkali and alkaline-earth metal cations was established in which the metal ion binding site located in the electron acceptor. The binding constants, expressed as $\log K$, were determined by nonlinear regressions from fluorescence titrations with various cations in ACN. It was found that all the six cations gave nice nonlinear fitting by assuming a 1:1 binding stoichiometry. The value of $\log K$ of the tested metal cations varied in the order of $\text{Mg}^{2+} \sim \text{Ca}^{2+} \sim \text{Ba}^{2+} > \text{Na}^+ \sim \text{Li}^+ > \text{K}^+$.

Boric acid's ability to bind *cis*-diol via reversible boronate formation makes it suitable for the construction of sugar sensors. In chapter 4, two 4-dialkylaminobenzanilide (alkyl = methyl, and *n*-butyl) based dual fluorescent receptors containing boronic acid group at the amido aniline were developed for monosaccharide recognition. These sensors exhibited dual fluorescence with the long-wavelength band displaying a strong

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库