

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学号: 20520120153491

UDC _____

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

氟取代的偶氮苯衍生物的光异构化及其与
环糊精的主客体相互作用的研究

Study of Photoisomerization of Fluoro-substituted Azobenzene
Derivatives and Its Host-Guest Interaction with Cyclodextrins

张玲星

指导教师姓名: 翁文桂 副教授

专 业 名 称: 高分子化学与物理

论文提交日期: 2016 年 5 月

论文答辩时间: 2016 年 6 月

学位授予日期: 2016 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2016 年 6 月

厦门大学博硕士学位论文摘要库



**Study of Photoisomerization of Fluoro-substituted Azobenzene
Derivatives and Its Host-Guest Interaction with Cyclodextrins**

By

Lingxing Zhang

Supervised by

Associate Pro. Wengui Weng

Department of Chemistry

Xiamen University

June, 2016

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈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其它个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为（）课题（组）
的研究成果，获得（）课题（组）经费
或实验室的资助，在（）实验室完成。

（请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作为特别声明。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于
年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定过的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

目录

摘要	I
Abstract.....	III
第一章 绪论	
1.1 超分子化学简介及其应用.....	1
1.1.1 超分子化学简介.....	1
1.1.2 超分子化学的应用.....	1
1.1.3 主客体化学.....	3
1.2 环糊精及其客体小分子简介.....	4
1.2.1 环糊精简介.....	4
1.2.2 与环糊精形成配合物的客体小分子.....	6
1.2.3 环糊精与偶氮苯 (AZO) 主客体相互作用及其应用.....	7
1.2.4 环糊精与金刚烷 (ADA) 主客体相互作用及其应用.....	10
1.2.5 环糊精与二茂铁 (Fc) 主客体相互作用及其应用.....	12
1.3 偶氮苯衍生物简介.....	13
1.3.1 偶氮苯简介及其光致异构化机理.....	13
1.3.2 偶氮苯衍生物.....	15
1.3.3 偶氮苯衍生物的可见光下的顺反异构化.....	17
1.4 上转换纳米粒子简介及其应用.....	22
1.4.1 上转换纳米材料简介.....	22
1.4.2 上转换纳米粒子的上转换发光机理.....	24
1.4.3 上转换纳米粒子的上转换发射光的应用.....	25
1.5 本论文目的与意义.....	30
1.6 参考文献.....	32
第二章 氟取代偶氮苯衍生物的合成及其光致异构化研究	
2.1 引言.....	41

2.2 实验部分	41
2.2.1 实验试剂与实验仪器.....	41
2.2.2 目标化合物的制备.....	43
2.3 实验结果与讨论	52
2.3.1 F-azo 和 F-azo-COOH 的基本性质.....	52
2.3.2 F-azo 和 F-azo-COOH 在可见光照射下异构化的定性研究.....	54
2.3.3 传统偶氮苯衍生物在光照射下异构化的定性研究.....	59
2.3.4 F-azo 和 F-azo-COOH 在可见光照射下的顺反异构体的定量研究.....	61
2.4 本章小结	65
2.5 参考文献	66
第三章 氟取代的偶氮苯衍生物与环糊精之间主客体相互作用的研究	
3.1 引言	68
3.2 实验部分	69
3.2.1 实验试剂与预处理.....	69
3.2.2 样品制备及测试方法.....	70
3.3 结果与讨论	70
3.3.1 F-azo 与 β -CD 在溶液中的主客体相互作用的研究.....	70
3.3.2 F-azo-COOH 与 α -CD 在水溶液中主客体相互作用的研究.....	73
3.3.3 F-azo-COOH 与 β -CD 在水溶液中的主客体相互作用的研究.....	77
3.3.4 F-azo-COOH 与 γ -CD 的主客体相互作用.....	84
3.3.5 F-azo-COOH 与环糊精主客体化学计量比的测定.....	87
3.3.6 F-azo-COOH 与环糊精主客体之间结合常数的测定.....	92
3.3.7 F-azo-COOH 与 β -CD 形成的主客体配合物结构的研究.....	109
3.4 本章小结	110
3.5 参考文献	111
第四章 上转换纳米粒子的合成及其表面修饰	116
4.1 前言	116
4.2 实验部分	120
4.2.1 实验原料及与试剂.....	120

4.2.2 实验步骤.....	121
4.3 结果与讨论.....	126
4.3.1 样品制备.....	126
4.3.2 实验测试条件.....	126
4.3.3 上转换纳米粒子 NaYF ₄ :Yb/Tm(30%/0.5%)@NaYF ₄ 的结构表征.....	127
4.3.4 上转换纳米粒子 NaYF ₄ :Yb/Er(20%/0.2%)@NaYF ₄ 的结构表征.....	128
4.3.5 上转换纳米粒子在 980 nm 近红外光照射下的上转换发射.....	129
4.3.6 NaYF ₄ :Yb/Tm(30%/0.5%)@NaYF ₄ 表面亲水性修饰及表征.....	131
4.3.7 NaYF ₄ :Yb/Tm(30%/0.5%)@NaYF ₄ 表面修饰后性能表征.....	134
4.3.8 NaYF ₄ :Yb/Er(20%/0.2%)@NaYF ₄ 的上转换发光对 F-azo 反式→顺式异构化的影响.....	136
4.3.9 NaYF ₄ :Yb,Tm(30%/0.5%)@NaYF ₄ 的上转换发光对 F-azo 顺式→反式异构化的影响.....	138
4.3.10 NaYF ₄ :Yb,Er(20%/0.2%)@NaYF ₄ 的上转换发光 F-azo-COOH 反式→顺式异构化的影响.....	140
4.4 本章小结.....	141
4.5 参考文献.....	142
第五章 论文的总结和展望	
5.1 论文总结.....	147
5.2 工作展望.....	148
附录.....	149
致谢.....	150

CONTENTS

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
Chapter 1 Introduction	
1.1 Introduction of Supramolecular Chemistry and Its Application	1
1.1.1 Introduction of Supramolecular Chemistry.....	1
1.1.2 Application of Supramolecular Chemistry.....	1
1.1.3 Host-Guest Chemistry.....	3
1.2 Introduction of Cyclodextrins and Its Guest Molecules	4
1.2.1 Introduction of Cyclodextrins.....	4
1.2.2 Guest Molecules of Cyclodextrins.....	6
1.2.3 Host-Guest Interaction between Cyclodextrin and Azobenzene.....	7
1.2.4 Host-Guest Interaction between Cyclodextrin and Adamantane.....	10
1.2.5 Host-Guest Interaction between Cyclodextrin and Ferrocene.....	12
1.3 Introduction of Azobenzene and Its Derivatives	13
1.3.1 Mechanism of Photoisomerization of Azobenzene.....	13
1.3.2 Derivatives of Azobenzene.....	15
1.3.3 Isomerization of Azobenze Derivatives under Visible Light.....	17
1.4 Upconversion Nanoparticles and Its Application	22
1.4.1 Upconversion Nanoparticles.....	22
1.4.2 Upconversion Luminescence of Upconversion Nanoparticles.....	24
1.4.3 Application of Upconversion Luminescence.....	25
1.5 Objective and Significance of the Thesis	30
1.6 References	32

Chapter 2 Synthesis of Fluoro-substituted Azobenzene Derivatives and Research on Its Photoisomerization

2.1 Introduction	41
2.2 Experimental Section	41
2.2.1 Materials and Reagents.....	41
2.2.2 Synthesis of Target Compounds	43
2.3 Results and Discussion	52
2.3.1 Properties of F-azo and F-azo-COOH	52
2.3.2 Photoisomerization of F-azo and F-azo-COOH under Visible Light	54
2.3.3 Research of Photoisomerization of Conventional Azobenzene	59
2.3.4 Quantitative Research of Photoisomerization of F-azo and F-azo-COOH under Visible Light	61
2.4 Conclusion	65
2.5 References	66

Chapter 3 The Host-Guest Interaction of Fluoro-substituted Azobenzene Derivatives and Cyclodextrins

3.1 Introduction	68
3.2 Experimental Section	69
3.2.1 Pretreatment of Reagents	69
3.2.2 Sample Preparation and Test Methods	70
3.3 Results and Discussion	70
3.3.1 Host-Guest Interaction of F-azo and β -CD in Solution.....	70
3.3.2 Host-Guest Interaction of F-azo-COOH and α -CD in Aqueous Solution	73
3.3.3 Host-Guest Interaction of F-azo-COOH and β -CD in Aqueous Solution	77
3.3.4 Host-Guest Interaction of F-azo-COOH and γ -CD in Aqueous Solution	84
3.3.5 Determination of Stoichiometry of F-azo-COOH and Cyclodextrins	87
3.3.6 Determination of Stoichiometry Association Constants of F-azo-COOH and cyclodextrins.....	92
3.3.7 Structures of F-azo-COOH/ β -CD Complexes	109

3.4 Conclusion.....	110
3.5 References	111
 Chapter 4 Synthesis of Upconversion Nanoparticles and Its Surface Modification	
4.1 Introduction	116
4.2 Experimental Section	120
4.2.1 Reagents.....	120
4.2.2 Experimental Procedure.....	121
4.3 Results and Discussion.....	126
4.3.1 Synthesis of Upconversion Nanoparticles	126
4.3.2 Test Condition and Sample Preparation.....	126
4.3.3 Structural Characterization of NaYF ₄ :Yb/Er(20%/0.2%)@NaYF ₄	127
4.3.4 Structural Characterization of NaYF ₄ :Yb/Tm(30%/0.5%)@NaYF ₄	128
4.3.5 Upconversion Emission of Upconversion Nanoparticles under NIR Light	129
4.3.6 Surface Modification of NaYF ₄ :Yb/Tm (30%/0.5%)@NaYF ₄	131
4.3.7 Upconversion Emission of NaYF ₄ :Yb/Tm(30%/0.5%)@NaYF ₄ after Surface Modification	134
4.3.8 Effect of Upconversion Emission of NaYF ₄ :Yb,Er(20%/0.2%)@NaYF ₄ on the <i>trans</i> → <i>cis</i> Isomerization of F-azo.....	136
4.3.9 Effect of Upconversion Emission of NaYF ₄ :Yb,Tm(30%/0.5%)@NaYF ₄ on the <i>cis</i> → <i>trans</i> Isomerization of F-azo	138
4.3.10 Effect of Upconversion Emission of NaYF ₄ :Yb,Er(20%/0.2%)@NaYF ₄ on the <i>trans</i> → <i>cis</i> Isomerization of F-azo-COOH	140
4.4 Conclusion.....	141
4.5 References	142
 Chapter 5 Conclusion and Prospects	
5.1 Conclusion.....	147
5.2 Prospects	148
Appendix	149

Acknowledgements.....150

厦门大学博硕士学位论文摘要库

摘要

超分子主客体化学由于其潜在的应用前景,近年来受到越来越多的关注。在已知的客体分子中,偶氮苯及其衍生物对各类自然刺激具有响应性且同时伴随显著的结构变化,进一步可以控制其与环糊精的主客体相互作用,故偶氮苯/环糊精体系这一主客体配合物在众多高科技领域有着重要的应用。然而,传统偶氮苯的顺反异构化必须使用高能量的紫外光,紫外光具有对生物样品的低穿透率、引发副反应及高的背景干扰的等缺点,这些特点限制了偶氮苯在生物医药方面的广泛应用。目前为止有以下几种方法可以实现在不使用紫外光的条件下使偶氮苯发生顺反异构化。一种方法是使用掺杂镧系金属的上转换纳米粒子作为光转换器。另一种方法是使用吸电子基团或给电子基团对偶氮苯偶氮的邻位和对位的氢原子进行取代。尽管目前开发了众多能够在可见光照射下发生顺反异构化的偶氮苯衍生物,但其主客体化学及其相应的宏观性质目前尚未进行详细研究。

本文合成了能够在可见光下完成顺反异构化的水溶性的偶氮苯衍生物,并首次研究其在水溶液中与环糊精的主客体相互作用。制备了两种上转换纳米粒子,研究其上转换发光对上述合成的偶氮苯衍生物顺反异构化的影响,并在纳米粒子表面接枝 β -CD 对其进行亲水修饰,同时全文共分为五章:

第一章为绪论,结合本文的研究内容,总结了环糊精及其客体小分子的主客体相互作用,重点介绍了客体分子偶氮苯及其衍生物,同时总结了上转换纳米粒子作为光转换器的研究进展。此外还介绍了论文的主要内容和目的。

第二章中合成了偶氮键 4 个邻位的氢原子均被氟原子取代的偶氮苯衍生物 (F-azo/F-azo-COOH),并定量地研究了其在光照射下的顺反异构化,说明邻位氟取代对其可见光下顺反异构化的重要性。

第三章中利用氢谱、氟谱、二维氢谱和圆二色谱详细研究了 F-azo-COOH 与环糊精在弱碱性水溶液中的主客体相互作用。实验结果表明在弱碱性水溶液中 F-azo-COOH 不能与 α -CD 形成稳定的主客体配合物,而反式和顺式 F-azo-COOH 均能与 β -CD 形成稳定的 1:1 主客体配合物。有趣的是,与传统的偶氮苯/ β -CD 体系相反,顺式 F-azo-COOH 与 β -CD 的之间的结合常数 $(3.0 \pm 0.3) \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ 大于反式 F-azo-COOH 与 β -CD 的之间的结合常数 $(2.1 \pm 0.2) \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ 。

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts 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.