

• 研究论文 •

## Hamilton 受体与萘之间光诱导电子转移和三重态能量传递研究

赵 鑫<sup>a,c</sup> 李迎迎<sup>a</sup> 李沙渝<sup>b</sup> 曾 毅<sup>a,c</sup>  
陈金平<sup>\*a</sup> 杨国强<sup>b</sup> 李 嫒<sup>\*a</sup>

(<sup>a</sup> 光化学转换与功能材料重点实验室 中国科学院理化技术研究所 北京 100190)

(<sup>b</sup> 北京分子科学国家实验室 光化学重点实验室 中国科学院化学研究所 北京 100190)

(<sup>c</sup> 中国科学院研究生院 北京 100039)

**摘要** 将两个 2,6-二氨基吡啶衍生物与异酞酸相连, 得到一个袋状巴比妥酸衍生物受体(Hamilton 受体, H-receptor), 同时合成了带有萘基团的巴比妥酸衍生物(G-Np), 两者在非极性溶剂中形成氢键体系, 二氯甲烷溶剂中表观结合常数  $K_{APP}=(4.9\pm 0.5)\times 10^4 \text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}$ . 稳态荧光发射光谱和磷光发射光谱研究表明, 室温下 H-receptor 和 G-Np 之间主要发生单重态电子转移过程, 77 K 下, H-receptor 与 G-Np 之间发生三重态能量传递过程. 本研究为 Hamilton 氢键体系的理论研究提供了一个新的模型, 对理解氢键在生命体系中的作用有重要的意义.

**关键词** 氢键; Hamilton 受体; 光致电子转移; 三重态能量传递

## Photoinduced Electron Transfer and Triplet Energy Transfer in Hamilton Receptor-Naphthalene Dyads

ZHAO, Xin<sup>a,c</sup> LI, Ying-Ying<sup>a</sup> LI, Sha-Yu<sup>b</sup> ZENG, Yi<sup>a,c</sup>  
CHEN, Jin-Ping<sup>\*a</sup> YANG, Guo-Qiang<sup>b</sup> LI, Yi<sup>\*a</sup>

(<sup>a</sup> Key Laboratory of Photochemical Conversion and Optoelectronic Materials, Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

(<sup>b</sup> Beijing National Laboratory for Molecular Sciences & Key Laboratory of Photochemistry, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

(<sup>c</sup> Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

**Abstract** A naphthalene-barbiturate conjugant (G-Np) and a pockety barbiturate receptor (Hamilton receptor, H-receptor) with two 2,6-diaminopyridine groups linked through an isophthalic acid spacer were synthesized. The dyad is created by functionalizing the H-receptor and G-Np with six hydrogen bonds, which provide a high apparent association constant ( $K_{APP}$  approximately equal to  $(4.9\pm 0.5)\times 10^4 \text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Excitation with 330 nm light mainly results in a singlet electron transfer between naphthalene and the H-receptor at room temperature, and a triplet energy transfer from the H-receptor to naphthalene at 77 K. These findings provide a new model for the study of the Hamilton hydrogen-bonded system, and will benefit understanding the role of hydrogen bonding in natural assemblies.

**Keywords** hydrogen bond; Hamilton receptor; photoinduced electron transfer; triplet energy transfer

生物体内存在各种弱相互作用, 这些弱相互作用参与生命体内多种生理和生化过程. 到目前为止, 利

\* E-mail: yili@mail.ipc.ac.cn, chenjp@mail.ipc.ac.cn

Received February 4, 2008; revised April 11, 2008; accepted May 26, 2008.

国家自然科学基金(Nos. 20574086, 20603042, 20733007)和科技部国家重点基础研究发展规划项目(No. 2007CB808004).

用各种弱相互作用创建超分子体系仍然是现代化学中的一个重要课题, 超分子体系的研究为建立具有新功能的复杂体系提供了方便, 打开了构筑分子器件的大门. 电子转移和能量传递过程广泛存在于生命体系中, 例如生物体内的氧化还原过程、植物的光合作用等, 研究给、受体的连接对了解生命体中电子转移和能量传递过程的本质起着重要的作用<sup>[1,2]</sup>.

氢键是这些弱相互作用中非常重要的一种, 相比其他弱相互作用, 它具有方向性强、作用强度大等特点. 自上世纪八十年代末以来, 氢键被应用于一些电子给体-电子受体二元体系的电子转移过程研究<sup>[3-6]</sup>, 包括简单的羧基、核酸碱基对等构筑的氢键体系, 以及近年来研究发展的 Hamilton 六氢键体系<sup>[7]</sup>和 Meijer 四氢键体系<sup>[8]</sup>等. Hamilton 氢键体系由两个 2,6-二氨基吡啶通过芳环连接形成 Hamilton 受体骨架, 该骨架与巴比妥酸<sup>[9]</sup>或三聚氰酸衍生物形成六氢键体系, 该体系结构单一、结合强度大、方向性强. 到目前为止, 人们对 Hamilton 氢键体系参与的电子转移和单重态能量传递过程进行了很多研究<sup>[10-19]</sup>, 但该氢键体系介导的三重态能量传递研究尚未见报道, 而三重态能量传递是化学和生物过程中最为常见和重要的过程<sup>[20]</sup>.

本工作中, 我们设计以 Hamilton 受体骨架和萘作为一对电子/能量给、受体, 将巴比妥酸与萘通过共价键相连接, 通过氢键使电子/能量给、受体相连, 利用光物理的方法研究 Hamilton 氢键体系介导的电子转移和三重

态能量传递过程, 探讨氢键在电子转移和能量传递过程中的作用. 本工作为 Hamilton 氢键体系的理论研究提供了一个新的模型, 对理解氢键在生命体系中的作用有重要的意义.

## 1 实验部分

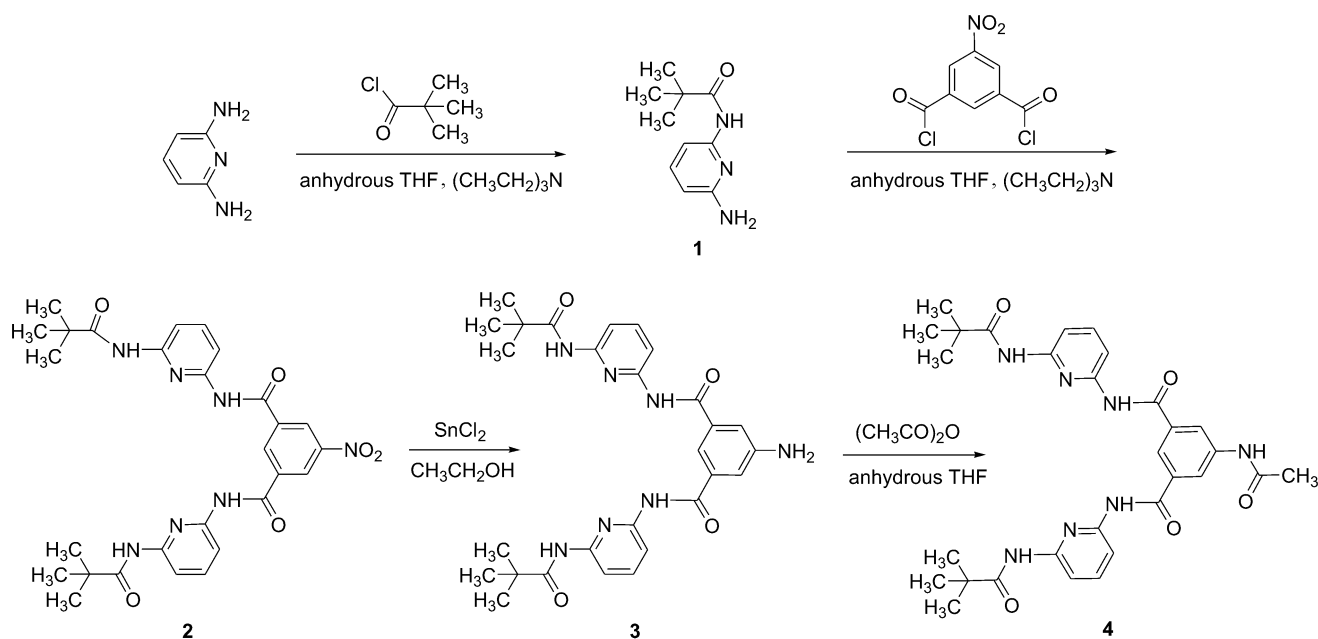
### 1.1 试剂与仪器

2,6-二氨基吡啶, 三甲基乙酸, 5-硝基间苯二酸, 2-萘甲酰氯均为 Acros 化学纯产品, 对羟基苯甲醛和巴比妥酸均为北京化工厂化学纯产品, 钯碳为国药集团化学纯产品(进口分装), 光谱测试用二氯甲烷与三氯甲烷, 经浓硫酸洗涤后加入无水氯化钙回流 4 h 蒸馏, 紫外吸收光谱截至波长均小于 250 nm. 其它实验所用溶剂均为市售分析纯试剂.

Varian Gemini (300 MHz)核磁共振仪(TMS 为内标); Finnigan 4021C 型色质联用仪; Bio-Rad Win 型红外光谱仪; Hitachi F-4500 型荧光光谱仪; Shimadzu UV-1601PC 紫外吸收光谱仪; 上海辰华电化学分析仪器厂 CHI 型电化学分析仪, CHF-XQ 型 500W 氙灯, EG&G 283 型循环伏安仪; 北京科仪电光仪器厂 XT4A 显微熔点仪.

### 1.2 化合物的合成

#### 1.2.1 Hamilton 受体骨架(H-receptor)的合成(图式 1)



图式 1 Hamilton 受体骨架(H-receptor)合成路线  
Scheme 1 Synthetic route of Hamilton receptor (H-receptor)

**2-氨基-6-三甲基乙酰胺基吡啶(化合物 1)的合成:**

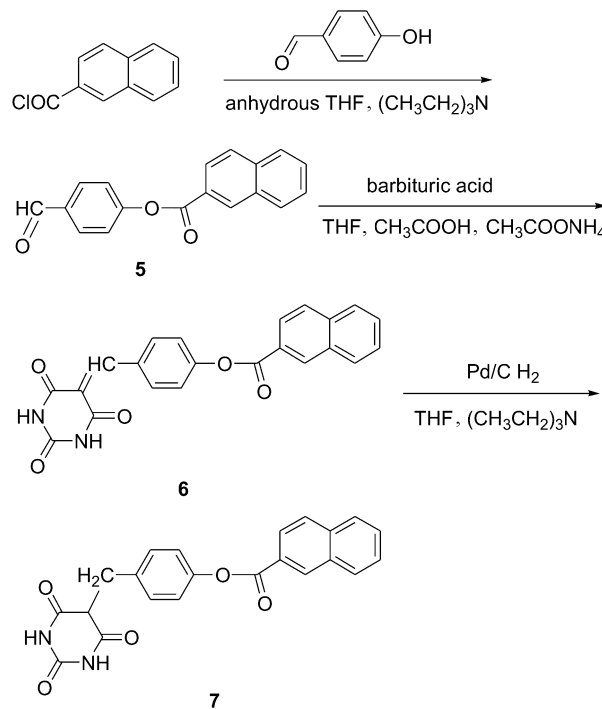
将2,6-二氨基吡啶(3.0 g, 27.5 mmol)和三乙胺(2.1 mL, 15 mmol)溶于40 mL无水四氢呋喃中,于0 °C缓慢滴入含有2,2-二甲基丙酰氯(1.8 mL, 15 mmol)的10 mL无水四氢呋喃溶液(约2 h滴加完毕)。滴加过程中生成白色三乙胺盐酸盐沉淀,室温继续搅拌4 h,过滤除去沉淀,旋转蒸发除去四氢呋喃,剩余固体用硅胶柱层析分离,洗脱剂为V(二氯甲烷)/V(乙酸乙酯)=6/1,得到白色固体产物2.0 g(化合物1),产率37%。m.p.: 148~149 °C; <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.72 (s, 1H), 7.57 (d, *J*=8.0 Hz, 1H), 7.45 (d, *J*=7.9 Hz, 1H), 6.24 (d, *J*=7.7 Hz, 1H); IR (KBr) *v*: 3479, 3372, 3301, 1662, 1611, 1456 cm<sup>-1</sup>; MS (70 eV) *m/z* (%): 193 (M<sup>+</sup>, 98), 102 (47), 87 (100)。

**5-硝基-N<sup>1</sup>,N<sup>3</sup>-2-(6-三甲基乙酰胺基吡啶-2-)-异酞酰胺(化合物 2)的合成:** 化合物1 (1.0 g, 0.52 mmol)与三乙胺(0.6 mL, 4.3 mmol)溶于15 mL无水四氢呋喃中,于0 °C缓慢滴入含有5-硝基异酞酰氯(0.6 g, 0.24 mmol)的10 mL无水四氢呋喃溶液(约1 h滴加完毕),室温搅拌12 h。过滤反应液,除去三乙胺盐酸盐沉淀,减压蒸干滤液,剩余固体用硅胶柱层析分离,洗脱剂为V(二氯甲烷):V(乙酸乙酯)=8:1,得产物(化合物2)1.2 g,产率88%。m.p.>275 °C; <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 8.97 (s, 2H), 8.86 (s, 1H), 8.52 (br, 2H), 7.85 (br, 2H), 8.06~7.82 (m, 6H), 1.36 (s, 18H); IR (KBr) *v*: 1689, 1585, 1532, 1507, 1448, 1307 cm<sup>-1</sup>; MS (70 eV) *m/z* (%): 561 (M<sup>+</sup>, 15), 504 (100), 420 (81)。

**5-胺基-N<sup>1</sup>,N<sup>3</sup>-2-(6-三甲基乙酰胺基吡啶-2-)-异酞酰胺(化合物 3)合成:** 320 mg(化合物2)与1.0 g氯化亚锡溶于30 mL乙醇中,回流2 h。蒸干乙醇后,用10 mL 10% NaOH溶液洗涤浸泡剩余固体产物,用30 mL乙酸乙酯分三次萃取氢氧化钠水溶液,少量无水硫酸镁干燥乙酸乙酯层,最后用V(乙酸乙酯):V(二氯甲烷)=1:3柱层析分离,得92 mg产物(化合物3),产率30%。m.p.: 162~164 °C; <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 8.43 (br, 2H), 7.88 (br, 2H), 7.71 (s, 1H), 7.36 (s, 2H), 8.03~7.75 (m, 6H), 4.16 (br, 2H), 1.33 (18H); IR (KBr) *v*: 3364, 1678, 1586, 1511, 1448, 1298 cm<sup>-1</sup>; MS (70 eV) *m/z* (%): 531 (M<sup>+</sup>, 32), 474 (100), 390 (76), 339 (85)。

**5-乙酰胺基-N<sup>1</sup>,N<sup>3</sup>-2-(6-三甲基乙酰胺基吡啶-2-)-异酞酰胺(化合物 4, H-receptor)的合成:** 化合物3 (50 mg, 0.094 mmol)与醋酸酐(1 mL, 10.6 mmol)溶于10 mL无水四氢呋喃中,回流1.5 h。蒸干溶剂,剩余物用V(氯仿):V(乙酸乙酯)=3:1柱层析分离,得35 mg白色固体产物,产率65%。m.p.: 193~195 °C; <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

δ: 8.64 (s, 1H), 8.33 (s, 2H), 8.54 (s, 2H), 8.15 (s, 3H), 7.97~7.70 (m, 6H), 2.26 (s, 3H), 1.35 (s, 18H); IR (KBr) *v*: 1677, 1586, 1513, 1448, 1303 cm<sup>-1</sup>; MS (70 eV) *m/z* (%): 573 (M<sup>+</sup>, 8), 516 (87), 181 (100)。

**1.2.2 巴比妥酸衍生物 G-Np 的合成(图式 2)****图式 2** 巴比妥酸衍生物 G-Np 的合成路线**Scheme 2** Synthetic route of barbiturate derivatives G-Np

**4-苯甲醛基-2-萘甲酸酯(化合物 5)的合成:** 对羟基苯甲醛(200 mg, 0.16 mmol), 2-萘甲酸氯(190 mg, 0.1 mmol)和三乙胺(0.5 mL, 3.6 mmol)溶于10 mL无水四氢呋喃中,室温搅拌7 h。过滤反应液除去三乙胺盐酸盐沉淀,蒸去溶剂,剩余物用V(石油醚):V(乙酸乙酯)=10:1柱层析分离,得到200 mg白色固体产物(化合物5),产率59%。<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 10.06 (s, 1H), 8.15 (d, *J*=8.1 Hz, 2H), 7.48 (d, *J*=8.1 Hz, 2H), 8.82 (s, 1H); IR (KBr) *v*: 1734, 1704, 1596, 1276, 1212 cm<sup>-1</sup>; MS (70 eV) *m/z* (%): 276 (M<sup>+</sup>, 18), 155 (100), 127 (80)。

**4-[(2,4,6-三氧代-四氢嘧啶-5(6H)-烯)甲基]苯基-2-萘甲酸酯(化合物 6)的合成:** 化合物5 (140 mg, 0.051 mmol)与二水合巴比妥酸(95 mg, 0.058 mmol)溶于20 mL四氢呋喃中,加入一滴醋酸和少量醋酸铵作为催化剂,回流反应24 h,反应液中出现粉红色沉淀,过滤并依次用水和乙醇洗涤沉淀,得92 mg粉红色固体产物(化合物6),产率47%; IR (KBr) *v*: 3176, 2826, 1689, 1623, 1457, 1404, 1360, 1296 cm<sup>-1</sup>; MS (70 eV) *m/z* (%): 386 (M<sup>+</sup>, 25), 222 (54), 156 (100), 127 (60)。

**4-[2,4,6-三氧代-六氢嘧啶-5-]甲基]苯基-2-萘甲酸酯(化合物 7, G-Np)的合成:** 化合物 6 (90 mg, 0.023 mmol), 10% 钨碳(10 mg)与 50 mL 甲醇混合, 室温下向反应液中通入 101 kPa  $H_2$ , 搅拌 24 h. 终止反应后过滤反应液除去钨碳, 蒸干溶剂, 剩余物用  $V$ (四氢呋喃):  $V$ (乙醚)=1:10 柱层析分离, 得 30 mg 白色固体产物, 产率 30%.  $^1H$  NMR (300 MHz, 氘代丙酮)  $\delta$ : 10.16 (s, 2H), 8.82 (s, 1H), 8.17~7.68 (m, 6H), 7.30 (d,  $J=8.5$  Hz, 2H), 7.25 (d,  $J=8.5$  Hz, 2H), 5.40 (s, 1H), 3.37 (s, 2H); IR (KBr)  $\nu$ : 3588, 3448, 3209, 1704, 1408, 1358, 1275, 1191  $cm^{-1}$ ; MS (70 eV)  $m/z$  (%): 388 ( $M^+$ , 53), 288 (100), 260 (52), 222 (48).

### 1.3 光电流测定

在异丙醇和超纯水中反复超声洗涤 ITO 玻璃, 将洗涤后干燥的 ITO 玻璃放入 G-Np/H-receptor 的氯仿溶液中( $5 \times 10^{-4} mol \cdot L^{-1}$ , [H-receptor]: [G-Np]=1:1)浸泡 1 h, 取出晾干待用. G-Np/H-receptor 自组装膜光电流测定通过双电极体系完成, 铂电极为对电极, G-Np/H-receptor 自组装膜修饰的 ITO 为工作电极, 有效光照面积为  $0.7 cm^2$ , 浓度为  $0.5 mol \cdot L^{-1}$  的 KCl 溶液作为支持电解液. 红外光通过 IR-25S 滤光片滤去, 以避免产生热致电流.

## 2 结果与讨论

### 2.1 表观结合常数的测定和单重态电子转移和能量传递研究

化合物 H-receptor(化合物 4)与 G-Np(化合物 9)二氯甲烷溶液的紫外吸收光谱如图 1 所示. H-receptor 和 G-Np 的最大吸收峰分别为 302 和 283 nm, H-receptor 和 G-Np 混合溶液([H-receptor]: [G-Np]=1:1)的吸收光谱基本等于相同浓度下两组分吸收光谱的简单叠加, 表明基态下 H-receptor 和 G-Np 两组分间没有强相互作用.

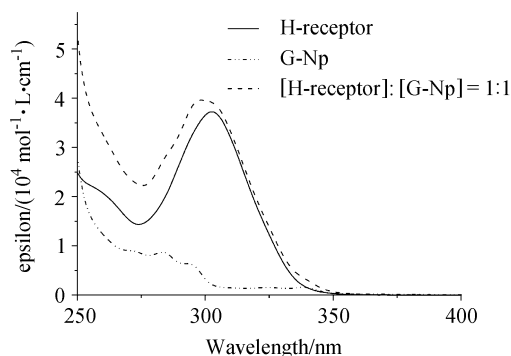


图 1 化合物 H-receptor, G-Np 和 [H-receptor]: [G-Np]=1:1 混合溶液在二氯甲烷中的紫外吸收光谱

Figure 1 Absorption spectra of H-receptor, G-Np and the 1:1 mixture of H-receptor and G-Np in  $CH_2Cl_2$

图 2 给出了室温下 G-Np 二氯甲烷溶液( $2 \times 10^{-5} mol \cdot L^{-1}$ )中在不同浓度 H-receptor 存在下的荧光发射光谱, 激发波长为 283 nm. 从图中可以看出, 化合物 G-Np 只呈现萘基团的特征荧光发射峰, 最大发射波长分别位于 354 和 368 nm. 随着 H-receptor 的不断加入, G-Np 的荧光发射光谱形状没有发生明显变化, 但强度逐渐降低, 显然, 巴比妥酸衍生物 G-Np 中萘的荧光被 H-receptor 猝灭了.

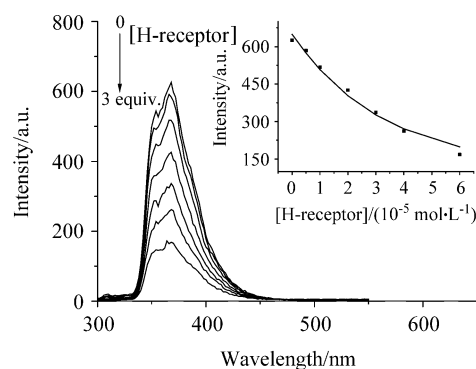


图 2 化合物 G-Np ( $2 \times 10^{-5} mol \cdot L^{-1}$ )二氯甲烷溶液中不同浓度 H-receptor 存在下的荧光光谱

$\lambda_{ex}=283$  nm, [H-receptor]=0,  $0.5 \times 10^{-5}$ ,  $1 \times 10^{-5}$ ,  $2 \times 10^{-5}$ ,  $3 \times 10^{-5}$ ,  $4 \times 10^{-5}$ ,  $6 \times 10^{-5} mol \cdot L^{-1}$ . 插图: G-Np 荧光强度随 H-receptor 浓度变化曲线

Figure 2 Fluorescence spectra of G-Np ( $2 \times 10^{-5} mol \cdot L^{-1}$ ) with different concentration of H-receptor in  $CH_2Cl_2$

$\lambda_{ex}=283$  nm, [H-receptor]=0,  $0.5 \times 10^{-5}$ ,  $1 \times 10^{-5}$ ,  $2 \times 10^{-5}$ ,  $3 \times 10^{-5}$ ,  $4 \times 10^{-5}$ ,  $6 \times 10^{-5} mol \cdot L^{-1}$ . The inset is the plot of  $I_F$  and  $c_D$

利用 G-Np 荧光猝灭数据, 由方程  $I_F = I_0 - I_0/(2c_D)[1/K_{APP} + c_0 + c_D - \sqrt{(1/K_{APP} + c_0 + c_D - 4c_0c_D)}]$ <sup>[18]</sup> 计算 G-Np 和 H-receptor 之间形成的 Hamilton 氢键体系的表现结合常数. 方程中  $I_0$  代表 G-Np 初始荧光强度,  $I_F$  为加入 H-receptor 后 G-Np 荧光强度,  $c_0$  为 G-Np 总浓度,  $c_D$  为加入的 H-receptor 总浓度,  $K_{APP}$  为 H-receptor 和 G-Np 表现结合常数. 以  $I_F$  对  $c_D$  作图得到如图 2 插图所示的曲线, 通过非线性拟合得到 H-receptor 与 G-Np 在二氯甲烷中的表现结合常数  $K_{APP} = (4.9 \pm 0.5) \times 10^4 L \cdot mol^{-1}$ , 该结果与文献报道的通过六重氢键连接的 Hamilton 受体与巴比妥酸衍生物的表现结合常数相当<sup>[16,19]</sup>.

H-receptor 与 G-Np 之间单重态电子转移或能量传递过程都可以引起 G-Np 荧光的猝灭, 为了确定荧光猝灭的原因, 将归一化处理后的 G-Np 荧光发射光谱与 H-receptor 紫外吸收光谱绘制到同一张图上(图 3). 从图 3 可以看出, G-Np 的荧光发射光谱与 H-receptor 的紫外吸收光谱的重叠很小, 重叠部分面积不足 G-Np 荧光发射面积的 4%, 由此可以推断从 G-Np 到 H-receptor 的单重态能量传递效率很低, 显然能量传递机制不是导致

G-Np 荧光猝灭的主要途径. 通过 Rehm-Weller 方程 (1)<sup>[21]</sup>计算二氯甲烷中 G-Np 单重激发态和 H-receptor 间有一个电子参与的电子转移过程的可能性:

$$\Delta G(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})=96.48[E(D^{\bullet+}/D)-E(A/A^{\bullet-})-e^2/r\epsilon]-E_{00}(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) \quad (1)$$

式中  $E_{00}$  为激发态能量, 此处为 G-Np 单重态能量,  $E_{00}=322 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (由荧光发射光谱估算得到); 利用循环伏安法测得二氯甲烷中 H-receptor 的还原电位为  $-1.80 \text{ V}$ , 从文献<sup>[21]</sup>得到萘在二氯甲烷中氧化电位为  $1.72 \text{ V}$ ; 利用 BP86/TZVP 算法对 G-Np 和 H-receptor 形成的氢键体系进行几何优化, 分辨率与 ORCA 2.6.0 软件包中近似度相同(Gaussian 03 程序), 得到 G-Np 和 H-receptor 形成氢键体系的最低能量构象, 由此估算得到氢键体系中萘与 H-receptor 间最短距离  $r$  (萘 2 位碳原子与叔丁基相邻羰基碳原子间距离)为  $0.74 \text{ nm}$ ;  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  时二氯甲烷介电常数  $\epsilon=9.14 \text{ D}$ . 将上述数值代入方程(1)计算得到 G-Np 单重激发态与 H-receptor 之间电子转移过程自由能变化  $\Delta G$  为  $-3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 说明 G-Np 和 H-receptor 形成的氢键体系中从萘的单重激发态到 H-receptor 的电子转移过程是热力学允许的. 显然, G-Np 和 H-receptor 形成的氢键体系中 G-Np 的荧光猝灭主要是 G-Np 和 H-receptor 之间单重态电子转移的结果, 单重态能量传递的贡献不大.

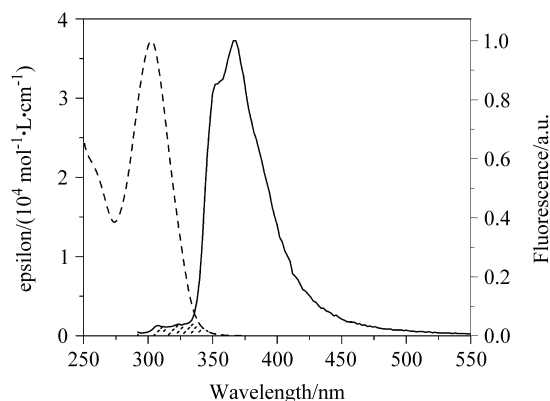


图 3 二氯甲烷中 H-receptor 的紫外吸收光谱和归一化的 G-Np 荧光发射光谱, 阴影为两曲线重叠部分

Figure 3 Normalized emission spectrum of G-Np (—) and absorption spectrum of H-receptor (···) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . The shadow is the overlap of these two curves

光电流测定结果也为 G-Np 和 H-receptor 之间电子转移过程的存在提供了进一步的证据<sup>[22]</sup>. 以  $80 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  的白光照射 G-Np/H-receptor 自组装膜修饰的 ITO 电极, 观测到  $0.05 \text{ }\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  稳定且可重复的阴极光电流, 说明 G-Np 和 H-receptor 之间确实发生了电子转移过程.

## 2.2 磷光发射光谱和三重态能量传递研究

以  $330 \text{ nm}$  的光激发,  $77 \text{ K}$  下测定了  $\text{V}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) : \text{V}(\text{CHCl}_3)=1 : 1$  混合溶剂中 H-receptor ( $2 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 在不同浓度 G-Np 存在下的磷光发射光谱, 如图 4 所示.  $435 \text{ nm}$  处的发射峰为 H-receptor 的磷光发射, 最大发射峰位置在  $491, 527$  和  $568 \text{ nm}$  处发射峰可归属为化合物 G-Np 中萘的磷光发射.  $435 \text{ nm}$  处 H-receptor 的磷光发射强度随 G-Np 的浓度增加呈现先增强再减弱的变化趋势, 并不是随 G-Np 的加入单调下降. 为弄清 H-receptor 的磷光发射强度增强的原因, 我们以巴比妥代替 G-Np, 观察到 H-receptor 磷光强度随巴比妥浓度增加而增强. 推测原因是 H-donor 的磷光强度受到其内部三个芳香环共平面程度的影响, 当 H-donor 与巴比妥衍生物结合后, 分子内芳环共平面程度增强, 导致磷光强度增大, 这与文献报道的 Hamilton 受体与巴比妥荧光光谱研究中的现象相类似<sup>[19]</sup>. 因此, 通过 H-receptor 磷光强度的变化难以对 H-receptor-G-Np 氢键体系内的三重态能量变化过程进行研究.

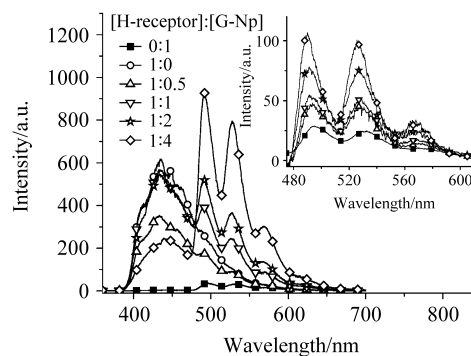


图 4 化合物 H-receptor ( $2 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 在  $\text{V}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) : \text{V}(\text{CHCl}_3)=1 : 1$  混和溶剂中不同浓度 G-Np 存在下的磷光发射光谱,  $\lambda_{\text{ex}}=330 \text{ nm}$ . 插入图: 扣除萘被直接激发后的萘磷光光谱

Figure 4 Phosphorescence spectra of H-receptor ( $2 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) in the mixed solvent of  $\text{V}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) : \text{V}(\text{CHCl}_3)=1 : 1$  with different concentration of G-Np.  $\lambda_{\text{ex}}=330 \text{ nm}$ . The inset is corrected phosphorescence spectra of naphthalene by deducting the direct excitation of G-Np moiety

在  $330 \text{ nm}$  的激发波长下, 除 H-receptor 有吸收外 G-Np 中的萘在此波长下也有一定的吸收.  $77 \text{ K}$  下  $\text{V}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) : \text{V}(\text{CHCl}_3)=1 : 1$  混合溶剂中我们测定了相同条件下有、无 H-receptor 存在时不同浓度 G-Np 的磷光发射光谱, 图 5 给出了有、无 H-receptor 存在时的 G-Np ( $8 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 的磷光发射光谱. 从图中可以看到, H-receptor 的存在使萘的磷光发射明显增强, 显然应该是被激发的 H-receptor 将能量传递给了萘的结果. 扣除萘被直接激发所产生的磷光, 图 4 插入图中给出了

单纯 H-receptor 被激发所产生萘的磷光发射光谱, 随着 G-Np 的加入, 萘的磷光发射逐渐增强. 利用 Rehm-Weller 方程(1)计算该体系中有一个电子参与的三重态电子转移过程的可能性, 其自由能变化结果远大于零, 说明该氢键体系中 G-Np 和 H-receptor 之间的三重态电子转移过程不易发生. 而通过磷光光谱计算得到 H-receptor 的三重态能量( $274 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )明显高于 G-Np 的三重态能量( $243 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), 显然从 H-receptor 到 G-Np 的三重态能量传递过程是热力学允许的. 因此, 在 H-receptor 和 G-Np 形成的氢键体系中, 以 330 nm 的光激发, 77 K 下 G-Np 的磷光增强是 H-receptor 通过三重态能量传递过程将能量传递给了萘的结果.

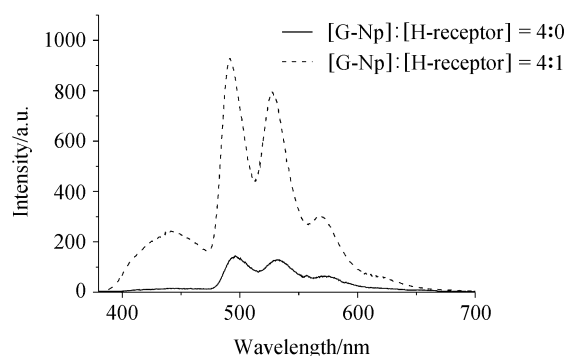


图5 化合物 G-Np ( $8 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 在  $V(\text{CH}_2\text{Cl}_2) : V(\text{CHCl}_3) = 1 : 1$  混和溶剂中有、无 H-receptor 存在下的磷光发射光谱,  $\lambda_{\text{ex}} = 330 \text{ nm}$

Figure 5 Phosphorescence spectra of G-Np ( $8 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) in the mixed solvent of  $V(\text{CH}_2\text{Cl}_2) : V(\text{CHCl}_3) = 1 : 1$  with/without H-receptor.  $\lambda_{\text{ex}} = 330 \text{ nm}$

三重态能量传递通常认为是通过 Dexter 电子交换机制进行的<sup>[23]</sup>, 可以看作是两个电子转移过程或者一个电子转移和一个空穴转移过程<sup>[24,25]</sup>. 有效的电子转移过程通常需要给、受体电子轨道的相互重叠, 一般认为当给、受体之间距离大于  $0.5 \sim 1 \text{ nm}$  时, 三重态能量传递效率将很低, 可以忽略不计. 本工作中, 如果 H-receptor 和 G-Np 之间无氢键相互作用, 实验浓度下给、受体之间平均距离大于  $14 \text{ nm}$ , 远大于  $1 \text{ nm}$ , 而且 77 K 时体系为冻结状态, 给、受体也不会因扩散而相互靠近, 在这个距离内不可能发生有效的三重态能量传递过程, 这与实验结果是不相符的. 显然, Hamilton 受体骨架 H-receptor 和巴比妥酸衍生物 G-Np 之间氢键的形成使给、受体之间接近到达有效的三重态能量传递距离, 从而使得 Hamilton 受体骨架 H-receptor 和巴比妥酸衍生物 G-Np 之间的三重态能量传递过程得以有效地发生.

### 3 结论

本工作设计合成了 Hamilton 受体骨架(H-receptor) 和带有萘基团的巴比妥酸衍生物(G-Np), 两者在非极性溶剂中 1 : 1 结合形成 Hamilton 六氢键体系, 结合常数为  $(4.9 \pm 0.5) \times 10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$ . 稳态荧光发射光谱和磷光发射光谱研究表明, 室温下 Hamilton 受体骨架 H-receptor 和巴比妥酸衍生物 G-Np 之间可发生单重态电子转移过程, 77 K 下可发生从 H-receptor 到 G-Np 的三重态能量传递过程. H-receptor 与 G-Np 之间氢键体系的形成是使体系中三重态能量传递过程得以发生的主要原因. 研究工作表明, Hamilton 氢键体系不仅可以介导单重态电子转移过程, 还可以促进三重态能量传递过程有效地发生. 这不仅为 Hamilton 氢键体系的理论研究提供了一个新的模型, 也为新型功能超分子体系的设计构筑提供了更多的可能.

**致谢** 感谢中国科学院理化技术研究所王雪松教授研究组在光电流测定中的大力协助.

### References

- Hamiman, A.; Kubo, Y.; Sessler, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 388.
- Sessler, J. L.; Wang, B.; Harriman, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 704.
- Harriman, A.; Magda, D. J.; Sessler, J. L. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 1530.
- Turró, C.; Chang, C. K.; Leroi, G. E.; Cukier, R. I.; Nocera, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4013.
- Osuka, A.; Yoneshima, R.; Shiratori, H.; Okada, T.; Taniguchi, S.; Mataga, N. *Chem. Commun.* **1998**, 1567.
- Zhao, C.-C.; Tong, Q.-X.; Li, Z.-T.; Wu, L.-Z.; Zhang, L.-P.; Tung, C.-H. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 6807.
- Chang, S. K.; Hamilton, A. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1318.
- Beijer, F. H.; Sijbesma, R. P.; Kooijman, H.; Spek, A. L.; Meijer, E. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6761.
- Mou, Q.-M.; Zhao, Z.-M.; Chen, S.-H. *Acta Chim. Sinica* **2002**, *60*, 1841 (in Chinese). (牟其明, 赵志明, 陈淑华, 化学学报, **2002**, *60*, 1841.)
- Tecilla, P.; Dixon, R. P.; Slobodkin, G.; Alavi, D. S.; Waldeck, D. H.; Hamilton, A. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9408.
- Chin, T.; Gao, Z.; Lelouche, I.; Shin, Y. K.; Purandare, A.; Knapp, S.; Isied, S. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12849.
- Salameh, A. S.; Ghaddar, T.; Isied, S. S. *J. Phys. Org. Chem.* **1999**, *12*, 247.
- Ghaddar, T. H.; Castner, E. W.; Isied, S. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1233.

- 14 McClenaghan, N. D.; Grote, Z.; Darriet, K.; Zimine, M.; Williams, R. M.; De Cola, L.; Bassani, D. M. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 807.
- 15 Dirksen, A.; Kleverlaan, C. J.; Reek, J. H.; De Cola, L. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 5248.
- 16 Zhuang, J. P.; Zhou, W. D.; Li, X. F.; Li, Y. J.; Wang, N.; He, X. R.; Liu, H. B.; Li, Y. L.; Jiang, L.; Huang, C. S.; Cui, S.; Wang, S.; Zhu, D. B. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 8686.
- 17 Lakkakula, S.; Mitkin, O. D.; Valiulin, R. A.; Kutateladze, A. G. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1077.
- 18 Wessendorf, F.; Gnichwitz, J.-F.; Sarova, G. H.; Hager, K.; Hartnagel, U.; Guldi, D. M.; Hirsch, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 16057.
- 19 Dirksen, A.; Hahn, U.; Schwanke, F.; Nieger, M.; Reek, J. H.; Vögtle, F.; De Cola, L. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 2036.
- 20 Chen, J.-P.; Li, S.-Y.; Zhang, L.; Liu, B.-N.; Han, Y.-B.; Yang, G.-Q.; Li, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2165.
- 21 Albert, J. F. *Synthetic Organic Electrochemistry*, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, **1989**, p. 96.
- 22 Li, F.-Y.; Yu, J.-H.; Zhang, B.-W.; Huang, C.-H. *Acta Chim. Sinica* **2006**, *64*, 301 (in Chinese). (李富友, 余军华, 张宝文, 黄春辉, 化学学报, **2006**, *64*, 301.)
- 23 Turro, N. J. *Modern Molecular Photochemistry*, The Benjamin/Cummings Publishing Co., Inc., New York, **1978**, p. 328.
- 24 Dexter, D. L. *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 836.
- 25 Katz, J. L.; Jortner, J. S.; Chol, I.; Rice, S. A. *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 1897.

(A0802042 CHENG, F.; LU, Z. S.)