

综述

一类新型分子内电荷转移荧光体 ——苯甲酰苯胺衍生物

张煊, 刘力宏, 江云宝

(厦门大学 化学系 现代分析科学教育部重点实验室, 厦门 361005)

摘要: 评述了苯甲酰苯胺及其衍生物的发光行为和电荷转移/质子转移光物理模型的研究进展, 并展望了该类新型分子内电荷转移荧光体在化学及生物分子识别与传感中的潜在应用前景.

关键词: 分子内电荷转移; 质子转移; 双重荧光; 苯甲酰苯胺

文章编号: 1000-3231(2002)04-0283-09 **中图分类号:** O64 **文献标识码:** A

O' Connell 等^[1]于 1971 年发现苯甲酰苯胺(BA)在低温溶固体中(EPA, 77 K)发射 Stokes 位移高达 15000 cm^{-1} 的“异常”荧光(430 nm), 其能量甚至比磷光(410 nm)还低 1200 cm^{-1} . 该荧光发射与温度和粘度具有显著相关性, 但在室温 EPA 流体中观察不到. O' Connell 等^[1]推测荧光发射态的几何构型与其初始激发态相比已发生显著变化, 且在固体中亦能发生. 实验还发现, 酰胺键反式固定的内酰胺 N-苯基苯并吡咯酮在低温固体(EPA, 77 K)和室温 EPA 流体中均能发射与苯甲酰苯胺类似的长波长荧光(分别位于 410 nm 和 440 nm), 提出激发态几何构型的改变与酰胺 C—N 键的顺反异构化无关. 而可能与氮原子的平面化程度、C—N 键长及其旋转有关^[1].

O' Connell 等的发现并未引起重视. 直到 1987 年 Kasha 等^[2]首次在室温流体溶液中观察到 BA 的长波长荧光(甲基环己烷中位于 474 nm)并提出双质子转移模型后, 才引起对其发光行为的关注. 目前用于讨论苯甲酰苯胺长波长荧光发射的模型主要有两种, 即 Kasha 等^[3-6]提出的质子转移/电荷转移(Proton Transfer/ Intramolecular Charge Transfer, PT/ICT) 模型和 Azumaya 等^[7]提出的分子内扭转电荷转移(Twisted Intramolecular Charge Transfer, TICT) 模型.

收稿日期: 2001-10-18; 修回日期: 2001-11-23

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20175020); 教育部优秀年轻教师基金、优秀青年教师奖励计划

作者简介: 张煊(1973-), 刘力宏(1971-), 男, 博士生, 主要从事荧光光谱学方面的研究;

江云宝(1963-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事荧光光谱学方面的研究. 通讯联系人.

1 PT/ICT 模型

Kasha 等^[2]于 1987 年首次在室温甲基环己烷(MCH, 298 K)溶液中观察到了苯甲酰苯胺的双重荧光发射(图 1, 曲线 1),

即位于 307 nm 处弱的短波长荧光 F₁ 和位于 474 nm 处强的“异常”荧光 F₂, 认为 F₁ 来自于正常激发态(Locally excited state, LE 态), 长波长荧光 F₂ 源于双质子转移激发态, 类似于 γ -氮杂吲哚^{[8, 9], 即基态顺式 BA 的分子间环状氢键二聚体, 在激发态发生双质子转移形成亚氨酸异构体(图 2), 发射长波长荧光. 然而随后的实验发现, 当氮原子上的氢被甲基取代后, N-甲基苯甲酰苯胺(MBA)(图 3)在甲基环己烷溶液中亦能发射双重荧光^[3](图 1, 曲线 2). 结合荧光光谱的溶剂效应, 并与著名的分子内电荷转移双}

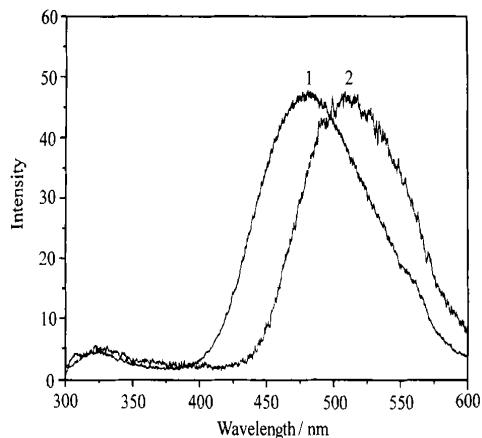


图 1 苯甲酰苯胺(1)与甲基苯甲酰苯胺
(2)在环己烷溶液中的荧光光谱(300K)

Fluorescence spectra of benzylidenebenzene(1) and N-methylbenzylidenebenzene(2) in cyclohexane at 300K (newly recorded in this laboratory)

重荧光体对二甲氨基苯甲腈(DMABN)^[10-12]类比后, Kasha 等^[3]提出 MBA 的长波长荧光源于分子内电荷转移(ICT)态, 并对 BA 的双质子转移机理^[2]进行了修改, 认为其长波长发射态为质子转移(PT)态和电荷转移(CT)态的叠加^[3-5]. 一个重要的实验依据是 BA 和 MBA 的荧光光谱特征及其溶剂效应的差异, 如在 MCH 中长波长荧光 F₂ 的半峰宽分别

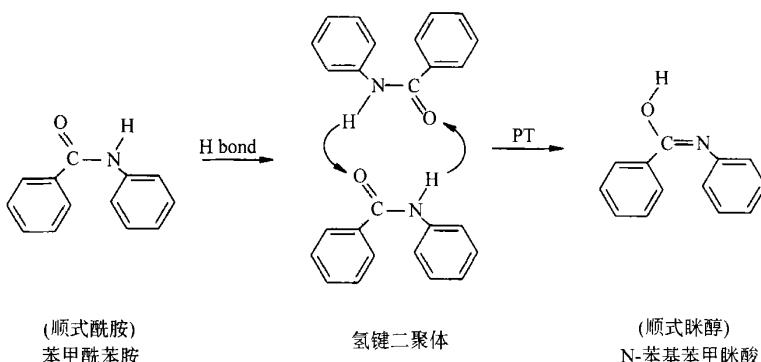


图 2 苯甲酰苯胺的双质子转移机制^[2]

Double proton transfer mechanism of BA^[2]

为 4115 cm^{-1} 和 3316 cm^{-1} , 当溶剂由 MCH 改变为极性的四氢呋喃(THF)时, 前者急剧变窄(3600 cm^{-1})的同时峰位置红移 1820 cm^{-1} , 而后者几乎保持不变(3300 cm^{-1})且峰

位置仅红移 1073 cm^{-1} ^[4]。Kasha 等^[4-6]认为当溶剂极性增大时, BA 长波长荧光中的 CT 荧光红移, 而 PT 荧光峰位置对溶剂极性不敏感但荧光被猝灭, 在 THF 中 PT 荧光已被完全猝灭。因此, BA 荧光光谱的显著变化是因为其中既有 CT 荧光峰的红移, 亦有 PT 荧光的猝灭, 而 MBA 的荧光光谱变化中只有 CT 荧光峰的红移^[4-6]。在极性更强的溶剂中, 分子中的杂原子端被溶剂分子强烈极化, 形成特定的偶极-偶极络合物, 阻断了电荷转移, 使荧光完全猝灭^[3]。PT/ICT 模型的另一实验佐证来自 BA 和 MBA 的瞬态吸收和皮秒时间分辨荧光衰减研究, 实验发现 BA 的瞬态吸收峰较 MBA 宽, 且前者荧光衰减为双指数式, 而后者为单指数式^[6]。PT/ICT 模型曾被应用于分析 α -和 β -萘甲酰苯胺衍生物的发光行为^[13]。Arnaut 等^[14]在激发态质子转移反应的评述中, 亦曾提及 BA 的双质子转移反应。

2 T ICT 模型

Azumaya 等^[7]于 1991 年提出了解释 BA 的长波长荧光的另一种模型。该模型认为 BA 与 MBA 的长波长发射态相同, 均为分子内扭转电荷转移(T ICT)态。X 射线单晶衍射和¹H NMR 研究发现, 在晶体和溶液中 BA 均为反式构型(1)(100%), 而 MBA 主要为顺式构型(2)(99%)^[7, 15-19](图 4)。理论计算表明 BA 顺式构型较其反式能量高

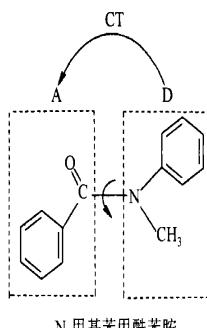


图 3 N-甲基苯甲酰苯胺的分子内电荷转移机制
Intramolecular charge transfer mechanism of MBA^[4]

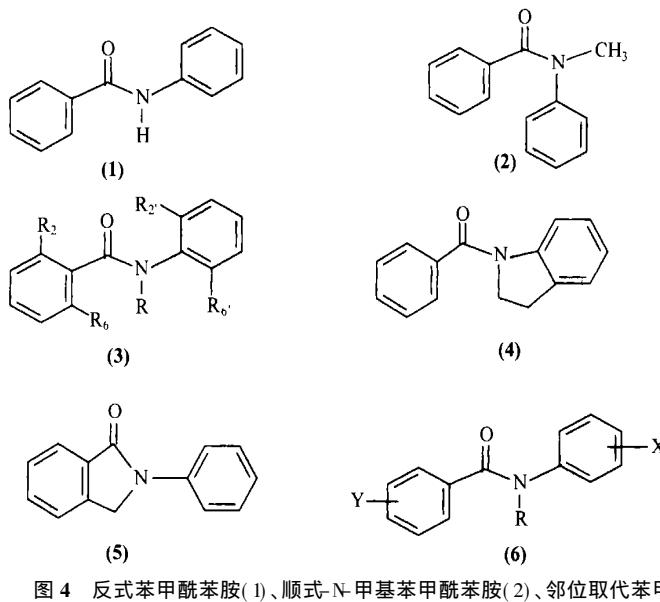


图 4 反式苯甲酰苯胺(1)、顺式-N-甲基苯甲酰苯胺(2)、邻位取代苯甲酰苯胺(3)、N-苯甲酰基苯并吡咯(4)、N-苯甲酰基苯并吡咯酮(5)和对位或间位取代苯甲酰苯胺(6)的分子结构
Structures of *trans*-benzanilide(1), *cis*-N-methylbenzylbenzene(2), *ortho*-substituted benzylbenzenes(3), N-benzoylindoline(4), N-phenylisoindolinone(5), and *p* or *a*-or *meta*-substituted benzylbenzenes(6)

5.9 kcal/mol, 而顺式的 MBA 较其反式异构体能量低 3.12 kcal/mol^[16]. 反式构型的 BA 不能形成 Kasha 等^[2-6]提出的环状氢键二聚体, 并且 BA 和 MBA 的长波长荧光衰减动力学均呈单指数式. 因此 Azumaya 等^[7]指出可排除发生激发态质子转移的可能性^[7]. 通过在 BA 和 MBA 分子的酰胺基和氨基邻位引入甲基(图 4(3)), Azumaya 等^[7]研究了立体效应对长波长荧光发射的影响, 发现邻位甲基取代愈多, F_2 愈弱. 显然, 基态分子保持一定的平面性是保证 F_2 发射的前提. 实验发现, BA 衍生物 N-苯甲酰基苯并吡咯(图 4(4))在 MCH 中有类似 BA 的长波长荧光, 位于 531 nm, 但酰胺键被固定的衍生物 N-苯基苯并吡咯酮(图 4(5))在 MCH 中则只有位于 422 nm 的荧光, 且在高极性溶剂(如甲醇)中仍有位于 442 nm 处的更强的荧光发射^[7], 而在甲醇中 BA 的荧光已被完全猝灭, 显然, 酰胺键固定的衍生物(5)的长波长荧光发射不同于 BA. Azumaya 等^[7]据此提出 BA 和 MBA 长波长荧光发射态的形成与酰胺键的扭转直接相关, 均为分子内扭转电荷转移(twisted intramolecular charge transfer, TICT)态. 由于 BA 和 MBA 的基态构型不同, 这一结论实际上亦意味着电荷转移过程伴随着分子构型的变化.

3 研究现状

为了阐明 BA 长波长荧光发射态的本质, 近年来对 BA 及其衍生物的发光行为的研究较多^[20-27], 但仍主要沿用 PT/ICT^[3-6]和 TICT^[7]模型进行分析讨论.

Lewis 等^[20]发现在室温的苯和甲苯等芳香性溶剂中, BA 和 MBA 的长波长荧光分别位于 510 nm 和 540 nm, 但随着激发波长从 310 nm 增至 340 nm, BA 和 MBA 位于 500 nm 波长段的长波长荧光 F_2 逐渐减弱, 同时分别在 433 nm 和 435 nm 处出现强的荧光发射 F_1 ; 对于新配制的 BA 甲基环己烷溶液, 只观察到位于 475 nm 处的单一长波长荧光 F_2 , 并未观察到更短波长处的荧光. 文献^[27]所报道的约为 310 nm 处的短波长发射系由杂质造成. 实验还发现, 芳香性溶剂中 BA 和 MBA 的荧光衰减均呈双指数式, 从而排除了 BA 发射态中的 PT 态组分. 对 BA 和 MBA 基态和激发态构型的理论计算表明^[20], 基态时 BA 为顺式构型, 而 MBA 为反式构型; BA 和 MBA 的第一激发态 S_1 均为 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁, 酰胺键旋转的能量垒分别为 16 kcal/mol 和 14.7 kcal/mol, 与基态的接近(分别为 18 kcal/mol 和 9 kcal/mol); 对应 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的激发态分别为 S_2 和 S_4 态, 酰胺键旋转无能量垒. 基于上述事实 Lewis 等^[20]提出 BA 在室温芳香溶剂中的双重荧光发射来自两个激发态, 短波长荧光 F_1 来自于禁阻的 S_1 态, 而长波长荧光 F_2 来自于垂直激发态 S_2 经扭转弛豫形成的能力更低的 TICT 态; 酰胺键的扭转提高了 TICT 态对应的 Franck-Condon 基态的能量, 因此其荧光发射能量较平面的 S_1 态的低, 波长更长(图 5). 低温玻璃体中的 BA 荧光位于 430 nm, 波长较室温下短, 但在极性和非极性玻璃体以及晶体中的荧光发射相似, Lewis 等^[21]据此认为在低温玻璃体中 Franck-Condon 激发态向荧光发射态弛豫过程中无明显的电荷转移或几何构型改变. 但该发射态的本质尚待进一步阐明, 因此被暂记为 S_{430} 态. 在晶体中, BA 的发射波长(410 nm)较玻璃体中稍短, 这可能反映了不同环境中 BA 分子构型的差异. 实际上, 理论计算业已表明, 气相 BA 为平面构型, 而在晶体

中 BA 分子的两个苯环间呈 62° 二面角, 每个苯环分别与酰胺平面呈 31° 二面角^[15]. 在晶体中相邻分子以“肩对面”(edge-to-face) 方式堆积, 致使“面对面”(face-to-face) $\pi\pi$ 堆积($\pi\pi$ stacking) 作用较弱, 未能观察到激基缔合物(excimer) 荧光^[21].

Lucht 等^[22, 23]研究了 BA 在溶液、晶体及聚异丁酸酯侧链中的发光行为, 并根据 PT/ICT 模型讨论了实验结果. 认为在环己烷(CH) 溶液中观察到了 BA 的三重荧光发射, 即除 345 nm 处的 LE 态荧光外, 位于 485 nm 处的长波长荧光为 PT 和 CT 荧光的叠加. 应该指出的是, Lucht 等关于 BA 发射态特征的研究方法, 仍是比较 BA 和 MBA 的荧光光谱半峰宽及峰位置对溶剂极性敏感度的差异. 例如, BA 的长波长荧光 F_2 在溶剂介电常数在 $2.0-2.2$ 之间提高时, 半峰宽锐减, 从 3820 cm^{-1} 减小为 3240 cm^{-1} ; 在所应用的溶剂范围内(正戊烷至二氯乙烷), BA 长波长荧光峰位置红移 40 nm , 而 N-甲基苯甲酰对甲氧基苯胺的荧光仅红移 15 nm . BA 更为显著的光谱变化被归因为其发射态中包含 PT 态, 与 Kasha 等^[4, 6]的结论类似. Lucht 等^[22, 23]应用数学方法分离出 BA 长波长荧光中 PT 荧光位于 460 nm , 半峰宽为 3240 cm^{-1} ; CT 荧光位于 502 nm , 半峰宽为 2930 cm^{-1} . 针对 BA 在基态为反式构型^[16, 19]的事实, Lucht 等^[22, 23]修正了 Kasha 等^[2-6]提出的基态顺式 BA 经由氢键二聚体发生双质子转移机理, 认为在非极性溶剂中质子转移可能发生于亲水的反式 BA 分子所形成的簇集体中^[22, 23]. 酰胺键在基态时以共振形式存在, 具有部分双键性质, 溶剂极性提高时, 平面的共振结构占优势, 因而几何构型的改变受到强烈限制, 致使长波长荧光减弱甚至消失^[22, 23], 这与 Kasha 等^[3]提出的溶剂溶质间形成偶极-偶极络合物阻断了电荷转移的结论有所不同. 晶体中酰胺键的扭转受到强烈限制, 但 Lucht 等^[22, 23]认为观察到的荧光为电荷转移荧光, 并指出晶体中 BA 的 CT 态的形成以 PICT^[28, 29] 模型描述较 TICT^[10-12] 模型更为合理, 即 CT 态可能呈平面构型. 然而 Lewis 等^[21]认为固体中 BA 的荧光发射态并无明显的电荷转移特征.

Lucht 等^[22, 23]还观察到在晶体和溶液中 BA 的长波长荧光均与取代基相关, 在苯胺对位引入拉电子取代基(如氟基)使发射峰蓝移, 而推电子取代基(如甲氧基)则使其红移. 这一现象被认为系取代基调节了长波长发射态中 CT 和 PT 态的比例, 拉电子取代基(如氟基)提高了发射态 PT 态的比例, 而推电子取代基(如甲氧基)则使 CT 态占更高比例. 由于 PT 荧光峰较 CT 荧光峰波长短, 因此荧光发射分别发生了蓝移和红移. BA 在聚异丁酸酯侧链中的荧光发射波长较相应的晶体单体的长, 被认为是由于前者的 CT 荧光发射较为有利, 后者中的 CT 荧光发射受到限制, 而主要为 PT 荧光. 实验还发现^[23], BA 在聚合物中的荧光发射与温度的变化关系具有可逆性, 升高温度, 增强了非辐射的内转换过程, 荧光强度减弱, 同时改变了 PT 和 CT 的比例致使荧光峰红移; 冷却至起始温度,

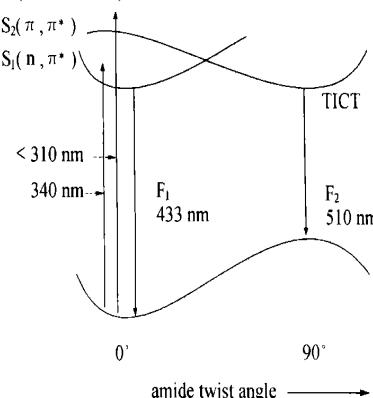


图 5 苯甲酰苯胺的基态和激发态势能曲线^[20]

State diagram for BA^[20]

荧光强度和峰位置均可还原。这一发现或可用于构建温度传感器。

Heldt 等最近在对 $\alpha(\beta)$ -萘甲酰苯胺、 $\alpha(\beta)$ -萘甲酰- β -萘胺^[24], BA^[25, 26] 及苯甲酰对位取代苯胺(甲基和硝基)和苯甲酰苄胺^[27]的低温及室温发光行为的研究中, 仍沿用早期提出的 PT/ICT 模型^[3-6]。但对于低温玻璃体(MCH, 77 K)中 BA 及其衍生物的发光行为给出了新的解释, 认为 BA 的长波长荧光(420 nm)源于 BA 的偶极簇集体^[25, 26]。这与 Lewis 等^[21]和 Lucht 等^[22, 23]的结论不同; 而 α -和 β -萘甲酰苯胺衍生物在玻璃体中的荧光发射则被归属为激基缔合物(ex cimer)^[24]。Heldt 等^[27]还利用溶剂效应测得 BA 长波长荧光发射态的偶极矩为 8.86D, 苯甲酰苄胺荧光发射态的偶极矩为 6.29D, 发现后者无长波长荧光发射, 并认为这是由于亚甲基破坏了分子中电子给体(苯胺基)与受体(苯甲酰基)间的共轭。

最近, 我们^[30, 31]合成了一系列对位和间位取代的 BA 衍生物(图 4(6)), 系统地考察了取代基电子效应对其长波长荧光发射的影响。我们观察到大多数 BA 衍生物在环己烷中均有双重荧光, 分别位于 330 nm 和 500 nm 左右, 长波长荧光随苯甲酰上取代基拉电子能力或苯胺上取代基推电子能力的提高而红移, 为其发射态的电荷转移特征及电荷转移的方向提供了新的直接的光谱证据; 与此同时, 吸收光谱并无显著变化, 表明基态的分子结构并未因取代基的引入而发生显著改变, 这亦被基态 AM1 计算结果所证实。我们发现, 长波长荧光发射的能量与取代基常数的变化关系符合 Hammett 线性自由能方程^[32-34], 并且取代基对苯甲酰苯胺和 N-甲基苯甲酰苯胺系列长波长荧光发射的影响程度几乎相同, 表明二者具有相同的发射态构型。通过比较取代基对水杨酰苯胺(发射态为 PT 和 CT), 邻甲氧基苯甲酰苯胺(CT)及水杨醛缩苯胺(PT)荧光的影响, 我们提出 BA 长波长发射态中并无 PT 态。将 BA 衍生物的长波长荧光发射的能量与其电子给体/受体的氧化/还原电位关联, 得到的线性斜率数值在 0.5—1.0 之间, 为 BA 类分子电荷转移态中给体(苯胺基)和受体(苯甲酰基)间较高的电荷分离程度给出了定量的证据。通过偶合 Hammett 方程和 Weller 方程^[35, 36], 我们获得了一个判断电荷态中电荷分离程度的新标准——反应常数 ρ , 其数值大小反映电荷分离的程度, 符号则指示取代基电子效应的方向, 正值表示电子受(给)体上拉(推)电子取代基有利于反应, 而负值则表明推(拉)电子取代基更为有利。

4 结语与展望

综上所述, 苯甲酰苯胺及其衍生物的长波长荧光发射态的电荷转移特征已有一定的认识, 但至今仍无定论, 尚需对其本质作进一步的深入研究。研究中所应用的方法主要为溶剂效应和时间分辨荧光衰减动力学^[1-7, 13, 20-27]。在溶剂效应研究中所能应用的溶剂极性范围较窄, 仅从正己烷到四氢呋喃, 在极性更高的溶剂中 BA 的荧光已被完全猝灭。我们认为, 实验中观察到的 BA 的光谱特征变化较 MBA 显著, 似不能充分证明 BA 长波长荧光发射态为 PT 和 CT 态的叠加, 其它因素也应考虑, 如 BA 在非极性溶剂中可能通过分子间氢键形成某种形式的集合体^[22, 23], 与极性溶剂中的存在形式有所不同, 而 MBA

在非极性和极性溶剂中的存在形式却可能基本相同。另外,由于酰胺类化合物极易发生光化学反应^[37],时间分辨荧光光谱和热力学研究均难于准确确定BA长波长发射态中的组分特征。正如文献^[6,7]所指出,BA的时间分辨荧光衰减既可被认为是单指数式也可以是双指数式。因此有必要探索新的研究途径,例如对取代基效应的考察^[30,31]。我们认为,BA的基础光物理研究是一个富于挑战性的课题,且在不同环境如低温玻璃体^[1,2,21,24-27]、晶体^[21-23]、聚合物^[23]和室温流体^[1-7,13,20-27,30,31]中,BA的去活化过程可能并不完全一致,难以应用相同的模型来描述。

基于光诱导电荷转移(CT)和电子转移(PET)模型已经发展了大量荧光传感及分子识别体系^[38-41]。实验已经表明,BA衍生物的长波长电荷转移荧光与分子中取代基电子效应密切相关,为建立新型荧光传感体系奠定了基础。苯甲酰苯胺类荧光体在非极性溶剂中即可发生强烈的电荷转移,与通常的电荷转移荧光体如对二甲氨基苯甲腈(DMABN)不同,后者在非极性溶剂中电荷转移一般较弱^[10,29,42,43],从而提供了一类新的电荷转移荧光探针;兼之其具有重要的酰胺键结构单元,为在生物体系如蛋白质中的应用提供了可能。因此,如何将苯甲酰苯胺类新型电荷转移荧光探针应用于化学尤其是生物分子识别与传感应是又一个值得重视的研究课题。

参考文献:

- [1] O'Connell E J Jr, Delmauro M, Irwin J. Absorption and emission studies of electronic states of N-arylbzanilides[J]. *Photochem. Photobiol.*, 1971, **14**: 189-195.
- [2] TANG G Q, MacInnis J, Kasha M. Proton-transfer spectroscopy of benzalide. The amide-imidol tautomerism[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**: 2531-2533.
- [3] Heldt J, Gorin D, Kasha M. Intramolecular charge-transfer transition in benzalides and its dielectric medium modulation[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**: 8255-8256.
- [4] Heldt J, Gorin D, Kasha M. The triple fluorescence of benzalide and the dielectric medium modulation of its competitive excitation[J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1988, **150**: 433-436.
- [5] Heldt J, Kasha M. Dielectric medium interactions in proton-transfer and charge transfer molecular electronic excitation[J]. *J. Mol. Liquids*, 1988, **41**: 305-313.
- [6] Heldt J, Gorin D, Kasha M. A comparative picosecond spectroscopic study of the competitive triple fluorescence of aminosalicylates and benzalides[J]. *Chem. Phys.*, 1989, **136**: 321-334.
- [7] Azumaya I, Kagechika H, Fujiwara Y, et al. Twisted intramolecular charge transfer fluorescence of aromatic amides: conformation of the amide bonds in the excited states[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**: 2833-2838.
- [8] Ingham K C, Abu-Eigheh M, El-Bayoumi M A. Confirmation of biprotic phototautomerism in 7-azaindole hydrogen-bonded dimers[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, **93**: 5023-5025.
- [9] Ingham K C, El-Bayoumi M A. Photoinduced double proton transfer in a model hydrogen bonded base pair. Effect of temperature and deuterium substitution[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, **96**: 1674-1682.
- [10] Rettig W. Charge separation in excited states of decoupled systems-TICT compounds and implications regarding the development of new laser dyes and the primary processes of vision and photosynthesis[J]. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1986, **25**: 971-988.
- [11] Rettig W, Zietz B. Do twisting and pyramidalization contribute to the reaction coordinate of charge-transfer formation in DMABN and derivatives? [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2000, **317**: 187-196.
- [12] Rettig W, Lutze S. Mechanistic considerations for the dual fluorescence of dimethylaminobenzonitrile: a fluorescence

- anisotropy study [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2001, **341**: 263-271.
- [13] Heldt J. Steady state and time-resolved spectroscopic studies of α - and β -naphthalimides [J]. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1991, **60**: 183-191.
- [14] Formosinho S J, Amaut L G. Excited-state proton transfer reactions II Intramolecular reactions [J]. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1993, **75**: 21-44.
- [15] Kashino S, Ito K, Haisa M. The crystal and molecular structure of benzalide [J]. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1979, **52**: 365-369.
- [16] Itai A, Toriumi Y, Tsumioka N, et al. Stereochemistry of N-M ethylbenzalide and benzalide [J]. *Tetrahedron Lett.*, 1989, **30**: 6177-6180.
- [17] Toriumi Y, Kasuya A, Itai A. Crystallographic studies on retinoid-active and-inactive aromatic anilides [J]. *J. Org. Chem.*, 1990, **55**: 259-263.
- [18] Itai A, Toriumi Y, Saito S, et al. Preference of *cis*-amide structure in N-Acy-N-methylanilines [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**: 10649-10650.
- [19] Azumaya I, Kagechika H, Yamaguchi K, et al. Stereochemistries of aromatic N-methylamides in crystal and solution. Temperature dependent conformational conversion and attracting aromatic aromatic interactions [J]. *Tetrahedron*, 1995, **51**: 5277-5290.
- [20] Lewis F D, Long T M. Anomalous dual fluorescence of benzalide [J]. *J. Phys. Chem. A*, 1998, **102**: 5327-5332.
- [21] Lewis F D, Liu W Z. Luminescence of N-arylbenzamides in low-temperature glasses [J]. *J. Phys. Chem. A*, 1999, **103**: 9678-9686.
- [22] Lucht S, Stumpe J, Rutloh M. Triple fluorescence of substituted benzalides in solution and in solid states [J]. *J. Fluorescence*, 1998, **8**: 153-166.
- [23] Lucht S, Stumpe J. Triple fluorescence of poly(methacrylates) with benzalide side groups [J]. *J. Luminescence*, 2000, **91**: 203-214.
- [24] Szatan E, Heldt J R, Heldt J. Steady-state luminescence studies of some α and β derivatives of naphthalimide at 293 K and 77 K [J]. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1998, **115**: 27-34.
- [25] Heldt J, Heldt J R, Szatan E. Luminescence studies of benzalide derivatives at room and low temperatures [J]. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1999, **121**: 91-97.
- [26] Heldt J, Heldt J R, Kaminski J. Steady-state and time-resolved spectroscopic studies of benzalides [J]. *Z. Naturforsch A*, 1999, **54**: 495-502.
- [27] Brozis M, Heldt J, Heldt J R. Spectroscopic studies of four new derivatives of benzamide [J]. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1999, **128**: 39-45.
- [28] Zachariasse K A. Comment on pseudo-Jahn-Teller and TICT-models: a photophysical comparison of meta- and para-DMABN derivatives [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2000, **320**: 8-13.
- [29] Demeter A, Druzhinin S, George M, et al. Dual fluorescence and fast intramolecular charge transfer with 4-(diisopropylamino)benzonitrile in alkane solvents [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2000, **323**: 351-360.
- [30] 张煊, 马丽花, 孙向英, 等. 环己烷中苯甲酰苯胺的双重荧光 分子内电荷转移的直接光谱证据 [J]. 高等学校化学学报, 待发表.
Zhang X, Ma L H, Sun X Y, et al. Direct spectroscopic evidence for the excited-state charge transfer with benzalides in non-polar solvent [J]. *Chem. J. Chin. Univ.*, in press.
- [31] Zhang X, Sun X Y, Wang C J, et al. Substituent effect on the dual fluorescence of benzalides and N-methylbenzalides in cyclohexane. Direct evidence for intramolecular charge transfer [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2002, **106**: 5577-5581.
- [32] Kosower E M, Hofmann D, Wallenfels K. Pyridinium complexes IV. The effect of N-substituents on the position of the iodide charge-transfer band [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1962, **84**: 2755-2757.

- [33] March J. *Advanced Organic Chemistry* [M]. 2nd ed. New York: McGraw-Hill Inc., 1977. 251.
- [34] 邢其毅, 徐瑞秋, 周政, 等. 基础有机化学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1980. 428.
- Xing Q Y, Xu R Q, Zhou Z, et al. *Fundamentals of Organic Chemistry* [M]. Beijing: Higher Education Press, 1980. 428.
- [35] Weller A. Photoinduced electron transfer in solution: Exciplex and radical ion pair formation free enthalpies and their solvent dependence[J]. *J. Phys. Chem.*, 1982, **133**: 93.
- [36] Von der Haar T, Hebecker A, IF chev Y, et al. Excited-state intramolecular charge transfer in donor/acceptor-substituted aromatic hydrocarbons and in diaryls. The significance of the redox potentials of the D/A subsystems[J]. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.*, 1995, **114**: 430-442.
- [37] Carlsson D J, Gan L H, Wiles D M. The photolysis of fully aromatic amides[J]. *Can. J. Chem.*, 1975, **53**: 2337-2344.
- [38] De Silva A P, Gunaratne H Q N, Gunnlaugsson T, et al. Signalling recognition events with fluorescent sensors and switches[J]. *Chem. Rev.*, 1997, **97**: 1515-1566.
- [39] Valeur B, Leray I. Design principles of fluorescent molecular sensors for cation recognition[J]. *Coord. Chem. Rev.*, 2000, **205**: 3-40.
- [40] De Silva A P, Fox D B, Moody T S, et al. The development of molecular fluorescent switches[J]. *Trends in Biotechnology*, 2001, **19**: 29-34.
- [41] De Silva A P, Fox D B, Moody T S, et al. Luminescent sensors and photonic switches[J]. *Pure Appl. Chem.*, 2001, **73**: 503-511.
- [42] Schuddeboom W, Jonker S A, Warman J M, et al. Excited-state dipole moments of dual fluorescent **4** (dialkylamino)benzonitriles. Influence of alkyl chain length and effective solvent polarity[J]. *J. Phys. Chem. A*, 1992, **96**: 10809-10819.
- [43] 林丽榕, 陈红, 陈明德, 等. 正己烷中对二烷基苯甲酸的分子内电荷转移双重荧光[J]. 高等学校化学学报, 1999, **20**: 1358-1361.
- Lin L R, Chen H, Chen M D, et al. Intramolecular charge transfer dual fluorescence of *p*-dialkylaminobenzoic acids in *n*-hexane[J]. *Chem. J. Chin. Univ.*, 1999, **20**: 1358-1361.

BENZANILIDES: A KIND OF INTRAMOLECULAR CHARGE TRANSFER FLUORESCENCE PROBE

ZHANG Xuan, LIU Li-hong, JIANG Yun-bao

(Department of Chemistry and the MOE Key Laboratory of Analytical Sciences, Xiamen University, Xiamen 361005, P. R. China)

Abstract: The research developments in the luminescence behavior and photophysics of benzanilide and its derivatives were reviewed in terms of the PT/ICT and TICT models that have been proposed to interpret the abnormal long-wavelength fluorescence emission. The potential applications of this class of novel intramolecular charge transfer fluorescence probes for chem- and bio-molecular recognition and sensing were discussed. Forty-three important references were cited.

Key words: intramolecular charge transfer; proton transfer; dual fluorescence; benzanilide