

李洋洋,易平贵,李筱芳,等. 溶剂效应对 2-(2-羟基苯基)苯并咪唑质子转移的影响[J].湖南科技大学学报(自然科学版), 2019,34(1):94-99. doi:10.13582/j.cnki.1672-9102.2019.01.014

Li Y Y, Yi P G, Li X F, et al. Investigation of Effect of Solvents on Proton Transfer of 2-(2-Hydroxyphenyl) Benzimidazole[J]. Journal of Hunan University of Science and Technology(Natural Science Edition), 2019,34(1):94-99. doi:10.13582/j.cnki.1672-9102.2019.01.014

溶剂效应对 2-(2-羟基苯基)苯并咪唑 质子转移的影响

李洋洋,易平贵*,李筱芳,李庆,张志于,彭文宇,李玉茹

(湖南科技大学 化学化工学院,理论有机化学与功能分子教育部重点实验室,
分子构效关系湖南省普通高校重点实验室,湖南 湘潭 411201)

摘要:采用光谱法和密度泛函理论研究了 DMF, 甲醇等有机溶剂及不同组成的 1,4-二氧六环/甲醇混合溶剂中 2-(2-羟基苯基)苯并咪唑 (HPBI) 的分子内质子转移反应,考察了溶剂极性对 HPBI 光谱性质及激发态分子内质子转移 (ESIPT) 机制的影响,探讨了酸碱度对 HPBI 在水溶液中荧光光谱受的影响.结果表明,在所考察的溶剂中,HPBI 均表现出烯醇式和酮式的双发射峰 (350 nm 和 460 nm 附近),且溶剂极性越小越有利于质子转移.结合可极化连续介质模型 (PCM), M06-2X/6-311++G(d) 及 TD M06-2X/6-311++G(d) 的密度泛函理论计算进一步表明,在同一溶剂中,烯醇式构型是基态 HPBI 的主要存在形态,而在激发态时的结构,HPBI 的烯醇式构型通过质子转移转化为酮式构型.此外,当溶液中碱达到一定浓度时,将在 415 nm 处产生一个酚氧负离子所发射的新荧光峰,TD B3LYP/6-311++G(d) 的理论预测该发射峰的波长为 409.44 nm.

关键词:激发态质子转移;2-(2-羟基苯基)苯并咪唑;荧光光谱;溶剂效应;密度泛函理论

中图分类号: O641 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-9102(2019)01-0094-06

Investigation of Effect of Solvents on Proton Transfer of 2-(2-Hydroxyphenyl) Benzimidazole

Li Yangyang, Yi Pinggui, Li Xiaofang, Li Qing, Zang Zhiyu, Peng Wenyu, Li Yuru

(Key Laboratory of Theoretical Chemistry and Molecular Simulation, Ministry of Education, Hunan Province College Key Laboratory of QSAR/QSPR, School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China)

Abstract: The proton transfer reaction of 2-(2-hydroxyphenyl) benzimidazole (HPBI) was investigated by means of UV spectroscopy, fluorescence spectroscopy, density functional theory and time-dependent density functional theory in different polar organic solvents, such as DMF and methanol, as well with mixed solvents of methanol and 1,4-dioxane in different volume ratio. The effects of solvent polarity and acidity-alkalinity of aqueous solution on the fluorescence spectra and excited state intramolecular proton mechanism of HPBI were analyzed. It was found that the fluorescence emission spectra of HPBI molecule in all solvents have the similar configuration and exhibit dual fluorescence peaks which are located at 350nm and 460nm respectively, and the smaller the polarity is, the more beneficial to proton transfer. Based on the calculation results of M06-2X/6-311++G(d) and TD M06-2X/

收稿日期:2018-04-08

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21172066);湖南省教育厅重点科研项目资助(17A065)

*通信作者,Email:pgyi@hnust.edu.cn

6-311++G(d) combined with the polarizable continuum model (PCM), it is further showed that the enol form is stable than keto form in the ground state. As to the excited state, the keto form is stable than enol form, the latter is easy to transfer into the former due to the low energy barrier of ESIPT for all solvents. In addition, a new fluorescence peak emitted by a phenoxy anion is generated at 415nm when the alkali reaches a certain concentration. The theory of TD B3LYP/6-311++G (d) predicts that the wavelength of the emission peak is 409.44 nm.

Keywords: ESIPT; 2-(2-hydroxyphenyl)benzimidazole; fluorescence spectroscopy; solvent effect; DFT

质子转移反应是化学及生物中的基本反应过程^[1-4],广泛存在于生物过程和化学反应中,比如生物体 DNA 的碱基配对和化学反应中的酸碱中和反应等都涉及了质子转移.激发态分子内质子转移(ESIPT)是化合物分子受到某种条件的刺激(热、光等),使得分子从基态跃迁到激发态,经历极快过程,分子中的质子给体通过氢键的形式转移到邻近位置的质子受体上,并形成互变异构体(烯醇式和酮式)的过程^[5-8].对于某些质子转移反应,可以通过荧光光谱观测到 Enol(正常荧光峰)和具有较大 Stokes 位移的 Keto(互变异构体)荧光发射峰^[9],显示出明显的双荧光发射峰.ESIPT 的特殊性质在阴、阳离子荧光探针,有机发光材料等领域已经得到较为广泛的应用^[10-15].

2-取代苯并咪唑系化合物质子转移明显^[16],对这类分子的质子转移的研究此前已有相关报道,例如超分子作用对 HBT(2-(2-羟基苯基)苯并咪唑)质子转移影响的研究^[17].2-(2-羟基苯基)苯并咪唑(HPBI)是典型的质子转移化合物^[18],其荧光性能的研究虽已有相关报道,但对其在强极性介质中产生的苯并咪唑基酚氧负离子的研究较少.此外,HPBI 在不同的介质中可能有不同的存在形式(如图 1 中的酮式异构体 A,醇式顺式旋转异构体 B,溶剂化醇式异构体 C 及醇式反式旋转异构体 D 等),介质环境对 HPBI 的质子转移效率影响是必然的,因而也可能影响 HPBI 的非线性光学性能等光物理光化学性质.因此,关于溶剂效应影响质子转移的研究,仍有重要的理论意义和应用价值.本文通过实验(光谱法)和理论(密度泛函)相结合的方法研究了溶剂效应对 HPBI 质子转移的影响规律,阐释了相应的机制.

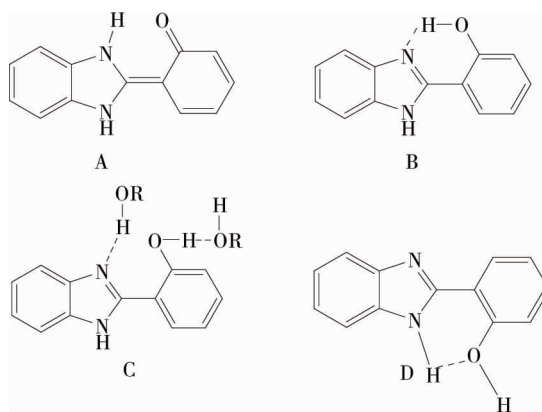


图 1 HPBI 的不同结构形式

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

NaHSO₃, 邻苯二胺, 水杨醛(上海阿拉丁生化科技股份有限公司); DMF, 乙腈(ACN), CH₃OH, 石油醚, 氘代 DMSO, NaOH(西陇化工股份有限公司); KBr, 1,4-二氧六环, 盐酸(天津科密欧化学试剂有限公司); 二次蒸馏水(自制).

Bruke AV II 500 MHz 核磁共振仪, Shimadzu RF-5301 PC 荧光光谱仪和 Shimadzu RF-2501 PC 紫外-可见分光光度计.

1.2 合成与光谱测定

参照文献[19]的合成和提纯 HPBI,产物分子结构用¹HNMR 确证.

以甲醇,DMF,ACN,1,4-二氧六环,二氯甲烷等纯溶剂,以及不同组成比的甲醇-石油醚混合溶剂,配置浓度均为 1.0×10^{-5} mol/L 的 HPBI 溶液,室温下测定紫外可见和荧光光谱.

1.3 量子化学计算

HPBI 基态结构优化和频率分析采用 B3LYP 或 M06-2X 密度泛函方法,激发态计算 TD B3LYP 或 TD M06-2X 含时密度泛函方法,计算基组均为 6-311++G(d),溶剂化采用可极化连续介质模型(PCM),计算程序为 Gaussian09.

2 结果与讨论

2.1 溶剂极性对 HPBI 荧光光谱的影响

图 2 为在质子型溶剂(甲醇)和非质子型溶剂(乙腈,DMF,1,4-二氧六环,二氯甲烷)中 HPBI 荧光光谱,图 3 是体积比为 10:0,7:3,5:5,3:7 的甲醇-石油醚混合溶剂(编号依次为 1~4)中 HPBI 的荧光光谱.2 图均表明,在不同极性的纯溶剂或混合溶剂中,HPBI 均呈现出 350 nm 和 460 nm 附近的双荧光发射峰,这种双发射峰的出现反映了 HPBI 的激发态质子转移,前者是正常荧光峰,系 HPBI 正常构型(即烯醇式构型)激发态所发射的荧光,后者为激发态烯醇式构型经质子转移后而形成的激发态互变异构体(即酮式构型)的荧光峰或称转移荧光峰.从图 2 可以看出,2 个峰的荧光强度随溶剂极性的总体变化规律是:溶剂极性增加 460 nm 处的荧光强度降低,而 350 nm 处的荧光强度相对增强,即溶剂极性降低有利于 HPBI 的 ESIPT,这种规律进一步可在图 3 中验证,随着混合溶剂中甲醇对石油醚的比例增加,溶剂的极性不断降低,350 nm 处的荧光峰强度降低,而 460 nm 附近的荧光峰强度增加.因此,溶剂极性的降低可提高 HPBI 酮式构型的稳定性,从而可增强其 ESIPT 效率.但在质子型溶剂甲醇中,350 nm 处即 HPBI 烯醇式构型的荧光强度明显高于其他非质子型溶剂,而 460 nm 附近酮式构型的荧光峰强度却低于其他非质子型溶剂,表明非质子型溶剂有利于 HPBI 的 ESIPT.由于甲醇可通过分子间氢键与 HPBI 形成溶剂化物 C,相应的非溶剂化的 B 和 D 的含量就降低了,结构 C 无分子内氢键不能发生 ESIPT 而转变为酮式构型 A,而 C 构型和 B 构型的荧光发射带相同^[20],与乙腈、DMF 等极性相近的质子型溶剂相比,由于溶剂极性和分子间氢键的共同影响,导致甲醇对 HPBI 荧光光谱影响的特殊性.

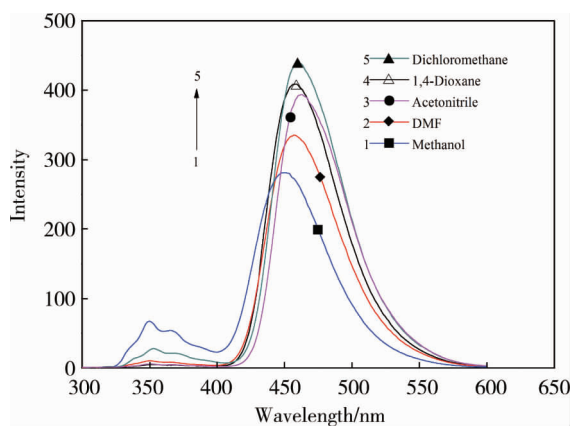


图 2 HPBI 在不同溶剂中的荧光光谱($\lambda_{ex} = 318$ nm)

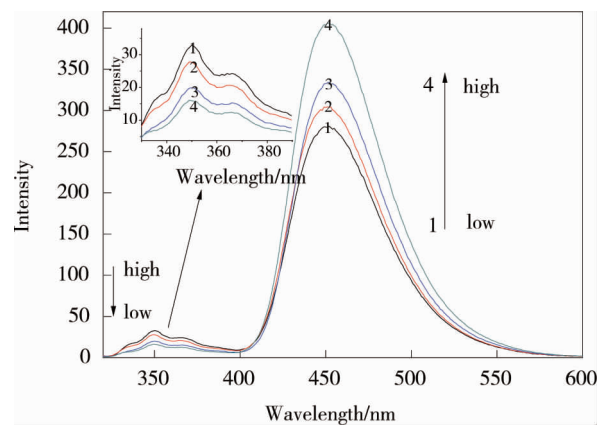


图 3 甲醇-石油醚混合溶剂中的 HPBI 荧光光谱($\lambda_{ex} = 318$ nm)

2.2 溶剂极性对 HPBI 质子转移影响的理论分析

为了考察溶剂效应对 HPBI 荧光光谱及质子转移的影响规律,进一步对其基态(S_0)、激发态(S_1)能量及其质子转移过渡态(TS)势垒、荧光光谱等进行了密度泛函理论计算与分析,在 HPBI 的 2 种烯醇式构型 B 和 D,采用能量较低的异构体 B,相关结果列于表 1 和表 2.

表 1 中基态(S_0)及激发态(S_1)均将考虑溶剂化作用后相应能量最低的异构体能量规定为零计算相

对能量.从该表可以看出,对于基态,在所考察的溶剂中 Enol 构型的能量均低于 Keto 构型,Enol 为稳定结构.从 DMF 到 1,4-二氧六环,溶剂介电常数依次减小,2 种异构体的能量及其能量差 (ΔE_{k-e}) 均依次增加,即 Keto 构型相对稳定性降低.而对于激发态,Keto 变为相对稳定的构型,随溶剂介电常数减小,2 种异构体的能量增加但其能量差减小,降低溶剂极性使 Enol 构型相对稳定性增加.此外,从 Enol 与 Keto 之间质子转移的过渡态能量 (E_{TS}) 可以看出,GSIPT 的正向能垒 (E_{TS-E}) 明显高于逆向能垒,ESIPT 的正向能垒却明显低于逆向能垒,溶剂极性的降低,使 GS IPT 的能垒增加而 ES IPT 的能垒却降低,即 HPBI 激发态质子转移在极性较低的溶剂中相对有利.溶剂效应对分子稳定性的影响,主要取决于溶质的溶剂化能,HPBI 的各种异构体及质子转移过渡态均是极性的,溶剂的极性越强,其溶剂化能就越大,结构也就越相对稳定.

表 1 溶剂对 HPBI 互变异构体及过渡态相对能量的影响*

Solvents		DMF	ACN	CH ₃ OH	CH ₂ Cl ₂	1,4-Dioxane
S ₀	E_{enol}	0.00	0.07	0.25	5.10	19.64
	E_{keto}	25.42	25.54	25.81	33.37	56.27
	ΔE_{k-e}	25.42	25.47	25.56	28.27	36.63
	E_{TS}	35.60	35.69	35.92	42.38	62.32
	E_{TS-E}	35.60	35.62	35.67	37.28	42.68
S ₁	E_{enol}	41.60	41.71	41.98	49.56	73.35
	E_{keto}	0.00	0.13	0.41	8.65	34.43
	ΔE_{k-e}	-41.60	-41.58	-41.57	-40.9	-38.92
	E_{TS}	54.25	54.36	54.61	61.79	83.90
	E_{TS-E}	12.65	12.64	12.63	12.22	10.55

* Ground state S₀ at M06-2X/6-311++G(d) level, Excited state S₁ at TD M06-2X/6-311++G(d) level

溶剂对 HPBI 质子转移的影响可从其光谱性质的变化得到印证.Enol 构型是 HPBI 基态的主要存在形式,因而 HPBI 的紫外-吸收光谱特征反映的主要是 Enol 构型从 S₀ 态垂直跃迁到 S₁ 的变化;HPBI 激发态 Keto 构型稳定性比 Enol 构型明显高,因而 HPBI 的荧光发射光谱主要取决于 Keto 构型的 S₁~S₀ 态电子跃迁,并且在一定的条件下,可产生 2 种互变异构体共同作用的双荧光发射峰.表 2 对比列出了所考察的 5 种溶剂对 HPBI 吸收光谱、发射光谱及 Stokes 位移影响的实验值和 TD B3LYP/6-311++G(d) 理论水平上计算值.

表 2 溶剂对 HPBI 光谱及 Stokes 位移的影响*

Solvents		DMF	ACN	CH ₃ OH	CH ₂ Cl ₂	1,4-Dioxane	
		Adsorption		λ_{max}/nm			
Enol	Calc.	316.12	315.07	314.89	316.87	319.28	
	Exp.	317.67	315.73	315.28	317.97	318.23	
		Fluorescence Emission λ_{em}/nm					
Enol	Calc.	380.75	379.42	379.25	374.48	359.37	
	Exp.	353.38	350.57	349.05	352.23	350.67	
Keto	Calc.	447.46	447.47	447.38	448.49	454.64	
	Exp.	457.45	457.58	450.15	460.86	457.43	
		Stokes Shift		$\Delta\lambda/nm$			
		Calc.	131.34	132.40	132.49	131.62	135.36
		Exp.	139.78	145.85	134.92	142.90	139.19

* At TD B3LYP/6-311++G(d) level

表 2 表明,HPBI 在各溶剂中吸收光谱的 λ_{max} 实验值与其 Enol 构型的理论计算值基本一致,且其随溶剂极性变化规律也相符,说明基态时 HPBI 主要是以 Enol 构型存在.对于发射光谱,Enol 构型的 λ_{em} 理论计算值均高于实验值,Keto 构型的 λ_{em} 理论计算值略低于实验值,但两者 λ_{em} 随溶剂极性的变化总体趋势实验结果基本一致.此外,Stokes 位移理论计算值也略低于实验值,但随溶剂极性的变化趋势也基本符合实

验结果.

作为比较,选择介电常数有明显差异的3种溶剂DMF,1,4-二氧六环和二氯甲烷,采用TD B3LYP/6-311++G(d)的计算结果,用GaussView模拟了HPBI的荧光发射光谱(见图4和图5).可以看出,Enol构型只有1个最大发射峰,且随溶剂极性增加发生了红移;而Keto构型有2个最大发射峰,但在可见光区只有450 nm左右的发射峰,溶剂极性对峰位影响不大.

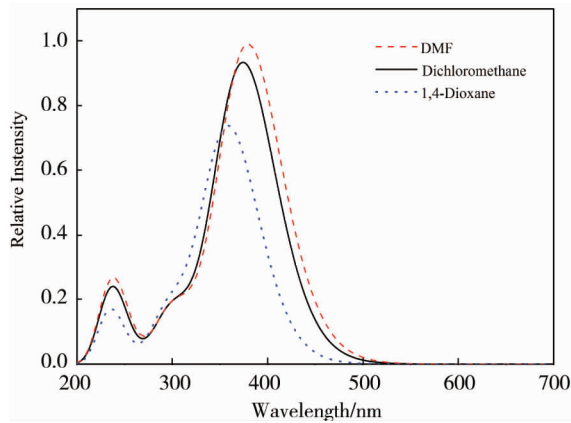


图4 HPBI 烯醇式构型在不同溶剂中的模拟发射光谱

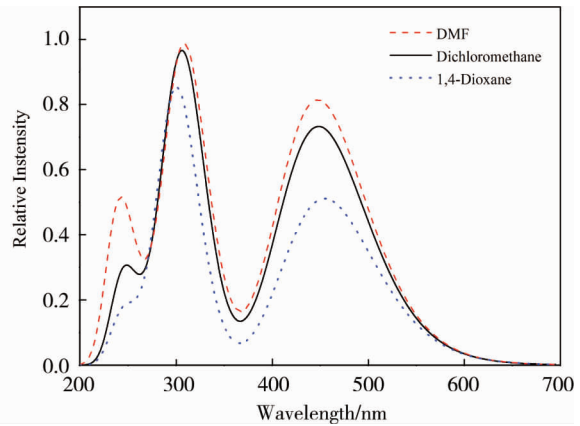


图5 HPBI 酮式构型在不同溶剂中的模拟发射光谱

2.3 HPBI 离解对其荧光光谱的影响

HPBI 咪唑环上的 N 原子可接受质子而具有弱碱性,苯环上的酚羟基可离解释放质子而表现为弱酸性.因此,介质的酸碱性必然会影响到 HPBI 的荧光性质和质子转移.图 6 为 HPBI 在不同 NaOH 浓度的水溶液中荧光光谱.可以看出,随着碱浓度的增加,HPBI 在 350 nm 和 460 nm 附近的双荧光发射峰,即醇式荧光峰和酮式荧光峰减弱的同时,在 415 nm 附近出现了新荧光发射峰.对于浓度为 1.0×10^{-5} mol/L 的 HPBI 溶液,当碱浓度增加到 2.0×10^{-5} mol/L 时,在开始出现 415 nm 的新荧光峰,当碱浓度增加到 4.0×10^{-5} mol/L 时,350 nm 和 460 nm 处的荧光峰完全消失,只显示 415 nm 的荧光峰.显然,这个荧光峰是 HPBI 与碱反应产物苯并咪唑基酚氧负离子的特征峰,由于其不能发生质子转移而只有 1 个荧光峰.

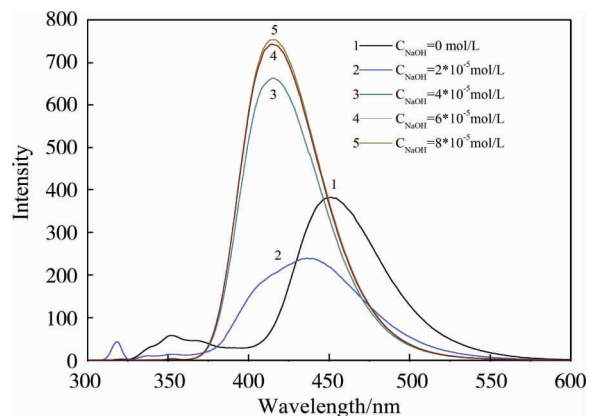


图6 NaOH 浓度对 HPBI 荧光光谱的影响($\lambda_{ex} = 318\text{nm}$)

随溶液酸碱度的变化,HPBI 将出现质子化阳离子 H_2PBI^+ 、中性分子及苯并咪唑基酚氧负离子 PBI^- 等不同存在形态,其中 HPBI 中性分子可发生质子转移形成醇式(包括顺式与反式旋转异构体)与酮式构型.经 TD B3LYP/6-311++G(d) 计算,水溶液中这些结构形态的荧光发射峰 λ_{em} 分别为:382.78 nm(H_2PBI^+), 368.12 nm(Enol), 431.10 nm(Keto) 及 409.44 nm(PBI^-), 显然苯并咪唑基酚氧负离子的理论荧光发射峰波长明显有别于 HPBI 其他结构形态.

3 结论

1) 在极性不同的乙腈、甲醇、二氯甲烷等溶剂中及体积比不同的 1,4-二氧六环-甲醇的混合溶剂中,2-(2-羟基苯基)苯并咪唑(HPBI) 均有烯醇式(Enol)和酮式(Keto)2 种经分子内质子转移而形成的互变体,可呈现出 350 nm 与 460 nm 附近的双荧光发射峰.

2) 基态时,烯醇式构型是 HPBI 的主要存在形式,其稳定性远高于酮式构型;激发态时,酮式构型比烯醇式构型稳定,醇式通过激发态分子内质子转移转化为酮式并发射 Stokes 位移明显增大的荧光.

3) 溶剂极性的增大,有利于 HPBI 烯醇式构型的稳定,弱极性溶剂有利于 HPBI 的 ESIPT,甲醇等质子

型溶剂对 HPBI 的 ESIPT 有一定的抑制作用.在碱性溶液中,HPBI 与碱作用形成产物苯并咪唑基酚氧负离子,并在 415 nm 出现新的荧光发射峰.

参考文献:

- [1] Liu L, Yang D P, Li P. pH-related and site-specific excited-state proton transfer from pterin to acetate[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2014, 118 (40): 11707.
- [2] Majumdar P, Zhao J. 2-(2-Hydroxyphenyl)-benzothiazole (HBT)-Rhodamine Dyad: Acid-switchable Absorption and Fluorescence of Excited-State Intramolecular Proton Transfer (ESIPT)[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2015, 119: 2384-2394.
- [3] Lee J H, Kim C H, Joo T H. Active role of proton in excited state intramolecular proton transfer reaction[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2013, 117 (7): 1400.
- [4] Bacchi A, Carcelli M, Compari C, et al. Investigating the role of metal chelation in HIV-1 integrase strand transfer inhibitors [J]. *Journal of Medicinal Chemistry*, 2011, 54 (24): 8407.
- [5] Luque A M, Mulder W H, Calvente J J, et al. Proton transfer voltammetry at electrodes modified with acid thiol monolayers [J]. *Analytical Chemistry*. 2012, 84 (13): 5778.
- [6] Zhao J, Ji S, Chen Y, et al. Excited state intramolecular proton transfer (ESIPT): from principal photophysics to the development of new chromophores and applications in fluorescent molecular probes and luminescent materials[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, 14(25): 8803-8817.
- [7] Rodembusch F S, Leusin F P, Campo L F, et al. Excited state intramolecular proton transfer in amino 2-(2'-hydroxyphenyl) benzazole derivatives: Effects of the solvent and the amino group position[J]. *Journal of luminescence*, 2007, 126 (2): 728-734.
- [8] Zhang G, Wang H, Yu Y, et al. Optical switching of 2-(2'-hydroxyphenyl) benzoxazole in different solvents[J]. *Applied Physics B*, 2003, 76(6): 677-681.
- [9] Hos M A, Hos M C. Electron attachment energies of the DNA bases[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 1998, 102: 1560.
- [10] Rini M, Dreyer J, Nibbering E T J, et al. Ultrafast vibrational relaxation processes induced by intramolecular excited state hydrogen transfer[J]. *Chemical Physics Letters*, 2003, 374: 13.
- [11] Aly S M, Usman A, AlZayer M, et al. Solvent-dependent excited-state hydrogen transfer and intersystem crossing in 2-(2'-hydroxyphenyl)-benzothiazole[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2015, 119 (6): 2596.
- [12] Shaikh M, Dutta Choudhury S, Mohanty J, et al. Modulation of excited-state proton transfer of 2-(2'-hydroxyphenyl) benzimidazole in a macrocyclic cucurbit [7] uril host cavity: dual emission behavior and pK(a) shift [J]. *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*, 2009, 15 (45): 12362.
- [13] Luque A M, Mulder W H, Calvente J J, et al. Proton transfer voltammetry at electrodes modified with acid thiol monolayers [J]. *Analytical Chemistry*, 2012, 84 (13): 5778.
- [14] 郭阳雪, 李向平, 刘桂琴, 等. 7-羟基喹啉在二甲基亚砷中的荧光光谱[J]. *光谱学与光谱分析*, 2005, 25(12): 2016.
- [15] Zheng J, Guo Y, Li X, et al. Two-photon-induced excited state intramolecular proton transfer process and nonlinear optical properties of HBT in cyclohexane solution[J]. *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, 2006, 8(10): 835-839.
- [16] 易平贵, 周继明, 于贤勇, 等. 2-(2-氨基苯基)苯并咪唑衍生物分子内质子转移理论研究: 取代基效应[J]. *化学学报*, 2012, 70(6): 699-706.
- [17] 向俊峰, 易平贵, 任志勇, 等. 超分子作用对 2-(2-氨基苯基)苯并咪唑分子内质子转移的影响[J]. *物理化学学报*, 2016, 32(3): 624-630.
- [18] 赵振, 欧阳杰, 侯暄, 等. 新型羟基苯基苯并咪唑类衍生物的合成及其光谱性质研究[J]. *信息记录材料*, 2012, 13(6): 9-15.
- [19] Roberts E L, Chou P T, Alexander T A, et al. Effects of organized media on the excited-state intramolecular proton transfer of 10-Hydroxybenzo[h]quinoline[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1995, 99(15): 5431-5437.
- [20] Mintova S, Waele V D, Holzl M, et al. Photochemistry of 2-(2'-Hydroxyphenyl) benzothiazole encapsulated in nanosized zeolites[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2004, 108: 10640.