

曹丽波,曹朝暉,张景远. 羟基二芳基希夫碱及其在银纳米颗粒作用下的荧光性能[J]. 湖南科技大学学报(自然科学版), 2019,34(3):90-95. doi:10.13582/j.cnki.1672-9102.2019.03.013

Cao L B, Cao C T, Zhang J Y. Fluorescence Properties of Hydroxyl Bi-aryl Schiff Bases and Their Supramolecular System in the Action of Silver Nanoparticles [J]. Journal of Hunan University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2019,34(3): 90-95. doi:10.13582/j.cnki.1672-9102.2019.03.013

## 羟基二芳基希夫碱及其在 银纳米颗粒作用下的荧光性能

曹丽波,曹朝暉\*,张景远

(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等学校重点实验室,湖南 湘潭 411201)

**摘要:**为了探索羟基二芳基希夫碱及其在银纳米作用下的荧光性能,本文合成了 60 个羟基二芳基希夫碱化合物,并制备了银纳米溶液.这些化合物包含羟基处于芳环的 4-, 3-, 2-, 2'-和 4'-不同位置的异构体.将化合物配制成无水乙醇溶液,测定了纯化合物溶液的荧光光谱以及化合物-银纳米溶液的荧光光谱.结果表明:(1)化合物溶液的荧光发射波长与羟基所处的位置密切相关,处于醛芳基 2-位羟基的化合物荧光发射波长最长;(2)化合物在银纳米作用下,荧光发射波长均有移动,其移动的大小与取代基电子效应没有明显的定量相关性;(3)荧光发光强度相对于纯化合物,普遍发生了降低,仅有极少数化合物有增强.该结果对希夫碱荧光材料的设计合成有理论意义,同时对银纳米用于有机化合物和生物检测有参考价值.

**关键词:**羟基二芳基希夫碱;银纳米;荧光发射;荧光强度;取代基效应

**中图分类号:** O621.1      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1672-9102(2019)03-0090-06

## Fluorescence Properties of Hydroxyl Bi-aryl Schiff Bases and Their Supramolecular System in the Action of Silver Nanoparticles

Cao Libo, Cao Chaotun, Zhang Jingyuan

(Key Laboratory of Theoretical Organic Chemistry and Function Molecule, Ministry of Education, Key Laboratory of  
QSAR/QSPR of Hunan Provincial University, School of Chemistry and Chemical Engineering,  
Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China)

**Abstract:** To explore the fluorescence properties of hydroxyl bi-aryl schiff bases and their supramolecular system in the action of silver nanoparticles, 60 samples of compounds were synthesized and silver nanoparticles solution was prepares. These compounds involved isomers of 4-, 3-, 2-, 2'-and 4'-hydroxyl attached to aromatic rings. The compounds were dissolved in anhydrous ethanol, and the fluorescence spectra of the compound solutions and the compound-silver nanoparticles solutions were determined. The results show that: (1) The fluorescence emission wavelength of the compound solution is closely related to the position of hydroxyl group, and the compound with 2-hydroxyl at the aldehyde aryl has the longest emission wavelength; (2) In the action of silver nanoparticles, the fluorescence emission wavelength of the compounds shifted, and the shift magnitude is no

收稿日期:2019-06-05

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21672058)

\*通信作者,E-mail: caoztchem@163.com

quantitative correlation with the substituent electronic effect; (3) Moreover, compared with that of the pure compounds, the fluorescence intensity of the compounds generally decreased and only a few compounds increased. The results have theoretical significance for the design and synthesis of schiff base fluorescent materials, and have reference value for using silver nanoparticles to detect organic compounds and biological substance.

**Keywords:** hydroxyl bi-aryl schiff bases; silver nanoparticles; fluorescence emission; fluorescence intensity; substituent effect

有机化合物含有  $\text{NH}_2$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{SH}$  以及  $\text{COOH}$  等官能团时,会与银纳米颗粒产生相互作用,并显著改变其光学性能<sup>[1-4]</sup>,比如拉曼散射的增强,紫外吸收和荧光发射波长的改变,紫外吸收强度及荧光发射强度的增强等.其中,有机化合物在银纳米作用下的拉曼光谱,紫外吸收和荧光发射被广泛用于有机化合物和生物检测<sup>[5-10]</sup>.作者所在的研究小组最近对含羟基的二芳基希夫碱在银纳米颗粒作用下紫外吸收光谱进行了系统研究<sup>[11]</sup>,发现其紫外吸收波长的移动与取代基效应密切相关.然而含羟基的二芳基希夫碱在银纳米作用下,荧光发射光谱与取代基效应有什么关系,尚未见报道.一般而言,用银纳米颗粒检测有机化合物,如果采用荧光光谱方法,必须知道该化合物在银纳米作用下荧光发射的波长及强度.但目前仍不清楚:同一母体化合物与银纳米形成超分子体系中,不同取代基对荧光性能有什么影响.为此,本文选取含羟基的希夫碱与银纳米相互作用,探讨其荧光发射波长及强度的变化情况,希望得到有意义的结果.

## 1 实验部分

实验中鱼精 DNA 从上海伯奥生物科技公司购买,其他试剂均从百灵威科技公司购买.试剂规格为分析纯,购买回来直接使用.

### 1.1 目标化合物和银纳米溶液的合成

目标化合物(TM)羟基-二取代氮苄叉苯胺(XBAY)采用文献[12-15]报道的方法合成,如图1所示.粗产品经无水乙醇重结晶提纯,并经核磁共振(NMR)谱<sup>1</sup>H NMR 表征确认分子结构.

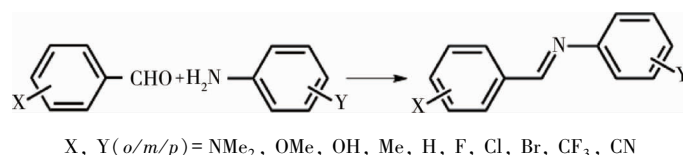


图1 化合物XBAY的合成

银纳米( $\text{AgNPs}$ )溶液参照文献[11,16]报道的方法制备.即以鱼精DNA作稳定剂,用 $\text{NaBH}_4$ 还原 $\text{AgNO}_3$ ,所得 $\text{AgNPs}$ 溶液最终含 $\text{Ag}$ 为 $c_{\text{Ag}} = 0.727 \text{ mM}$ .经透射电子显微镜(TEM)测定, $\text{AgNPs}$ 平均粒径约为3.4 nm.

### 1.2 荧光光谱的测定

以无水乙醇为溶剂,将目标化合物(TM)配制成 $c_{\text{TM}} = 0.727 \text{ mM}$ 的溶液,现配现用.将TM溶液 $5 \mu\text{L}$ 加入样品池,用无水乙醇定容为3 mL,用F-4500荧光光谱仪测定TM溶液的荧光发射最大波长 $E_{\text{m,com}}$ 及发光强度 $H_{\text{com}}$ (见表1).

作者曾对TM- $\text{AgNPs}$ 体系紫外(UV)光谱测定,当TM :  $\text{Ag}$ 摩尔比达到1 : 5以上,其UV吸收波长不再移动<sup>[11]</sup>.因而,本文将TM :  $\text{Ag}$ 摩尔比为1 : 5的混合体系,作为 $\text{AgNPs}$ 作用下TM的荧光发射最大波长 $E_{\text{m,mix}}$ .即将 $5 \mu\text{L}$ TM溶液和 $25 \mu\text{L}$  $\text{AgNPs}$ 溶液混合,用无水乙醇定容3 mL,用F-4500荧光光谱仪测定TM- $\text{AgNPs}$ 溶液的发射波长 $E_{\text{m,com}}$ 及发光强度 $H_{\text{com}}$ (见表1).

表1 化合物XBAY的荧光激发波长 $E_x$ , 发射波长 $E_m$ 和发光强度 $H$ 

No	X	Y	$E_x^a/\text{nm}$	$E_m^b/\text{nm}$	$H_{\text{com}}^c$	$E_m^d/\text{nm}$	$H_{\text{mix}}^e$
1	4-OH	4'-OMe	262	377	272	380	12
2	4-OH	4'-Me	338	429	971	453	234
3	4-OH	H	266	371	979	351	21
4	4-OH	4'-F	291	361	811	370	36
5	4-OH	4'-Cl	280	358	686	358	28
6	4-OH	4'-Br	279	353	713	352	15
7	4-OH	4'-CF <sub>3</sub>	270	363	1 298	365	20
8	4-OH	3'-OMe	285	357	584	355	32
9	4-OH	3'-Me	284	359	584	359	48
10	4-OH	3'-F	273	368	483	353	18
11	4-OH	3'-Cl	285	361	2 612	348	27
12	4-OH	3'-Br	287	358	380	350	37
13	4-OH	3'-CF <sub>3</sub>	263	371	636	395	24
14	4-OH	3'-CN	268	411	2 102	456	31
15	4-NMe <sub>2</sub>	4'-OH	260	363	224	370	35
16	4-OMe	4'-OH	260	380	100	389	36
17	4-Me	4'-OH	260	380	90	391	36
18	4-H	4'-OH	264	391	144	413	48
19	4-Cl	4'-OH	261	379	95	394	42
20	4-Br	4'-OH	260	380	144	411	43
21	4-CN	4'-OH	260	380	102	412	125
22	3-OMe	4'-OH	315	384	572	383	3 064
23	3-Me	4'-OH	314	378	354	387	39
24	3-F	4'-OH	310	381	165	361	36
25	3-Cl	4'-OH	315	384	663	378	3 179
26	3-Br	4'-OH	317	382	97	384	14
27	3-OH	4'-OMe	294	384	1 221	376	78
28	3-OH	4'-Me	295	357	811	366	35
29	3-OH	4'-F	299	361	1 028	372	1 886
30	3-OH	4'-Cl	302	374	565	372	545
31	3-OH	4'-CF <sub>3</sub>	298	365	1 906	356	704
32	3-OH	3'-F	297	360	688	367	399
33	3-OH	3'-Cl	295	358	633	369	241
34	3-OH	3'-Br	294	356	793	369	151
35	3-OH	3'-CF <sub>3</sub>	303	366	1 065	370	1 686
36	3-OH	3'-CN	298	363	659	373	418
37	2-OH	4'-NMe <sub>2</sub>	419	554	1 821	558	340
38	2-OH	4'-OMe	370	543	217	549	98
39	2-OH	4'-Me	365	436	560	460	95
40	2-OH	4'-H	365	438	508	462	136
41	2-OH	4'-F	365	424	322	456	114
42	2-OH	4'-Cl	360	419	616	465	25
43	2-OH	4'-Br	368	409	356	416	63
44	2-OH	4'-CN	300	361	1 827	365	128
45	2-OH	3'-F	309	407	1 667	408	446
46	2-OH	3'-Cl	308	405	1 791	406	335
47	2-OH	3'-Br	302	404	2 725	410	232
48	2-OH	3'-CF <sub>3</sub>	304	408	1 962	371	661

续表 1

No	X	Y	$E_{\text{ex}}^{\text{a}}/\text{nm}$	$E_{\text{em}}^{\text{b}}/\text{nm}$	$H_{\text{com}}^{\text{c}}$	$E_{\text{em}}^{\text{d}}/\text{nm}$	$H_{\text{mix}}^{\text{e}}$
49	2-OH	3'-CN	308	410	2 724	406	1 410
50	4-NMe <sub>2</sub>	2'-OH	291	353	1 193	365	148
51	4-Me	2'-OH	312	415	504	383	314
52	4-H	2'-OH	308	369	1 140	370	782
53	4-F	2'-OH	307	374	1 012	379	183
54	4-CF <sub>3</sub>	2'-OH	312	404	636	385	548
55	4-CN	2'-OH	328	402	1 798	408	815
56	3-F	2'-OH	299	354	2 002	363	579
57	3-Cl	2'-OH	299	350	1 763	359	410
58	3-Br	2'-OH	301	350	1 631	362	386
59	3-CF <sub>3</sub>	2'-OH	300	353	2 155	361	882
60	3-CN	2'-OH	301	350	1 462	366	326

a 激发波长; b 化合物 XBAY 溶液发射波长; c 化合物 XBAY 溶液发光强度; d 化合物-银纳米(XBAY-AgNPs)溶液发射波长; e 化合物-银纳米(XBAY-AgNPs)溶液发光强度

## 2 结果讨论

### 2.1 目标化合物 XBAY 的荧光

表 1 表明目标化合物在无水乙醇溶液中都能发射荧光,但表现出以下特点:(1) 大多数化合物的荧光发射波长  $E_{\text{em,com}}$  均在 400 nm 以下(可见光 400~800 nm 之外),用肉眼难以看到,只有 2-OHBAY 的处于 400 nm 以上,其中强供电子基 NMe<sub>2</sub> 和 OMe 的发射可达到 500 nm 以上。(2) 羟基所处的位置对荧光发射有重要影响.对于同分异构体;XBAOH-4' 比 4-OHBAY 的荧光发射波长普遍长些.而处于醛芳基上的 OH 化合物 XBAY,其发射波长的顺序是 2-OHBAY > 4-OHBAY > 3-OHBAY.可能原因是 2-OH 和 4-OH 的供电子效应大于 3-OH,使分子的共轭体系的电子跃迁能更小.就 2-OH 与 4-OH 而言,2-OHBAY 分子中 OH 与桥键 CH=N 上的 N 原子能形成分子内氢键,且可在 O, N 之间发生质子转移,这有利于发射能量较小的长波长荧光.图 2 是 4-OHBAY 与 2-OHBAY 同分异构体荧光发射波长对比,可见 2-OHBAY 发射波长比 4-OHBAY 的波长要长一些.

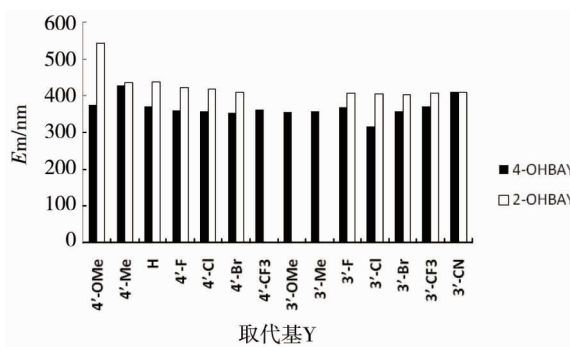


图 2 4-OHBAY 和 2-OHBAY 乙醇溶液荧光发射波长对比

### 2.2 目标化合物-银纳米(XBAY-AgNPs)的荧光

#### 2.2.1 荧光发射波长的变化

将表 1 中 XBAY 的发射波长  $E_{\text{em,com}}$  与 XBAY-AgNPs 的发射波长  $E_{\text{em,mix}}$  进行比较可以看出, XBAY 在 AgNPs 作用下发射波长均有变化.若以  $\Delta E_{\text{em}} = E_{\text{em,mix}} - E_{\text{em,com}}$  表示从 XBAY 到 XBAY-AgNPs 荧光发射波长的位移量,则表 1 中化合物的  $\Delta E_{\text{em}}$  变化情况如图 3 所示.有的发生红移( $\Delta E_{\text{em}}$  为正),有的发生蓝移( $\Delta E_{\text{em}}$  为负),有的变化很小( $\Delta E_{\text{em}}$  约为 0~2 nm).仔细分析  $\Delta E_{\text{em}}$  与取代基 X 和 Y 电子效应的关系,似乎没有明

显的定量规律.红移量最大的是表1的No 42(2-OHBACl-4'),  $\Delta E_m = 46$  nm(从  $E_{m_{com}}$  的419 nm到  $E_{m_{mix}}$  的465 nm);蓝移量最大的是表1的No 48(2-OHBACF<sub>3</sub>-3'),  $\Delta E_m = -37$  nm(从  $E_{m_{com}}$  的408 nm到  $E_{m_{mix}}$  的371 nm).可见羟基希夫碱在AgNPs作用下,影响荧光发射的因素比较复杂,还须深入研究.

### 2.2.2 荧光发射强度的变化

由于XBAY溶液和XBAY-AgNPs溶液的荧光是在相同条件下测定得到,可以用两者的相对发光强度  $H_R$  来度量其荧光发生猝灭还是增强,  $H_R = H_{mix}/H_{com}$ , 其中  $H_{mix}$  为XBAY-AgNPs超分子体系发光强度,  $H_{com}$  为XBAY溶液发光强度.表1中各化合物的  $H_R$  变化情况见图4.

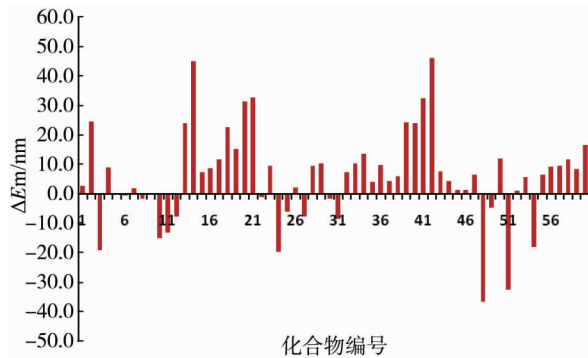


图3 XBAY-AgNPs和XBAY乙醇溶液荧光发射波长的差值( $\Delta E_m = E_{m_{com}} - E_{m_{com}}$ , 化合物XBAY编号同表1)

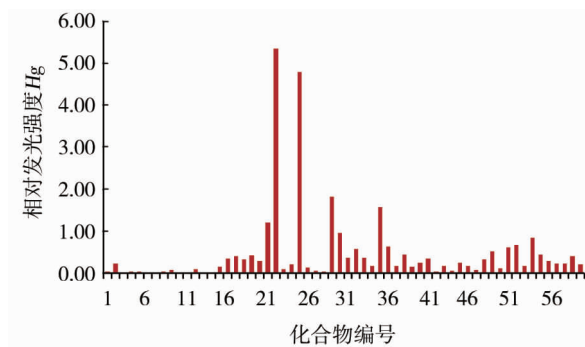


图4 XBAY-AgNPs和XBAY乙醇溶液荧光发射相对强度( $H_R = H_{com}/H_{com}$ , 化合物XBAY编号同表1)

从图4可以看出,绝大部分XBAY-AgNPs溶液相对于XBAY溶液发生了荧光猝灭,即  $H_R < 1$ , 只有极少数化合物在AgNPs作用下发生荧光增强,分别是表1的No 21(4-CNBAOH-4'), No 22(3-OMeBAOH-4'), No 25(3-ClBAOH-4'), No 29(3-OHBAF-4')和No 35(3-OHBACF<sub>3</sub>-3').其中荧光增强最明显的是No 22(3-OMeBAOH-4'),从  $H_{com}$  的572到  $H_{com}$  的3 064,  $H_R = 5.36$ ;其次是3-ClBAOH-4',  $H_{com}$  和  $H_{com}$  分别为663和3 179,  $H_R = 4.79$ .然而这2个化合物的发射波长位移都不显著.究竟是什么原因使羟基二芳基希夫碱在AgNPs作用下绝大部分没有荧光发射增强,其作用机理值得深入研究.

## 3 结论

1) 含羟基的二芳基希夫碱在无水乙醇中均可产生荧光发射.就羟基处于4-, 2-, 3-, 4'-和2'-几个位置而言,其中2-OHBAY的荧光发射波长最长,这可为荧光材料设计合成提供理论参考.

2) 含羟基的二芳基希夫碱在银纳米作用下,荧光发射波长均发生变化,有的红移有的蓝移,其移动规律与取代基的电子效应没有明显的定量关系.

3) 对于荧光发射强度,大部分化合物在银纳米作用下发生荧光猝灭,只有极少数有增强现象.本文观察到的实验现象在利用银纳米进行有机化合物及生物检测时具有重要的参考价值.

## 参考文献:

- [1] Islam M S, Akter N, Rahman M M, et al. Mussel-inspired immobilization of silver nanoparticles toward antimicrobial cellulose paper[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(7): 9178-9188.
- [2] Joshi C P, Bootharaju M S, Alhilaly M J, et al.  $[Ag_{25}(SR)_{18}]^{-}$ : The 'Golden' silver nanoparticle[J]. Journal of the American Chemical Society, 2015, 137(36): 11578-11581.
- [3] Yang H Y, Wang Y, Chen X, et al. Plasmonic twinned silver nanoparticles with molecular precision [J]. Nature Communications. 2016, 7: 12809.
- [4] Desireddy A, Conn B E, Guo J, et al. Ultrastable silver nanoparticles[J]. Nature, 2013, 501: 399-402.
- [5] Salahandish R, Ghaffarnejad A, Omidinia E, et al. Label-free ultrasensitive detection of breast cancer miRNA-21 biomarker employing electrochemical nano-genosensor based on sandwiched AgNPs in PANI and N-doped graphene[J]. Biosensors & Bioelectronics, 2018, 120: 129-136.
- [6] Lin J Q, Chen R, Feng S Y, et al. A novel blood plasma analysis technique combining membrane electrophoresis with silver nanoparticle-based SERS spectroscopy for potential applications in noninvasive cancer detection [J]. Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine, 2011, 7(5): 655-663.
- [7] Li H, Qiang W B, Vuki M, et al. Fluorescence enhancement of silver nanoparticle hybrid probes and ultrasensitive detection of IgE[J]. Analytical Chemistry, 2011, 83(23): 8945-8952.
- [8] Hu C F, Liu Y L, Qin J L, et al. Fabrication of reduced graphene oxide and silver nanoparticle hybrids for Raman detection of absorbed folic acid: a potential cancer diagnostic probe[J]. ACS Applied Materials Interfaces, 2013, 5(11): 4760-4768.
- [9] Bu Y, Zhu G X, Li S L, et al. Silver-nanoparticle-embedded porous silicon disks enabled SERS signal amplification for selective glutathione detection[J]. ACS Applied Nano Materials, 2017, 1(1): 410-417.
- [10] Li H, Wang M, Wang C Z, et al. Silver nanoparticle-enhanced fluorescence resonance energy transfer sensor for human platelet-derived growth factor-BB detection[J]. Analytical Chemistry, 2013, 85(9): 4492-4499.
- [11] Cao C T, Cheng S M, Zhang J Y, et al. Effect of substituents on the UV spectra of supermolecular system: Silver nanoparticles with bi-aryl Schiff bases containing hydroxyl[J]. Journal of Physical Organic Chemistry, 2019, 32: e3910.
- [12] 刘军兰, 曹朝曦. 取代基效应对 N-(2-羟基苯亚乙基)苯胺碳核磁共振化学位移的影响[J]. 湖南科技大学学报(自然科学版), 2018, 33(2): 72-76.
- [13] Cao C T, Bi Y K, Cao C Z. Effects of single bond-ion and single bond-diradical form on the stretching vibration of C=N bridging bond in 4,4'-disubstituted benzylidene anilines [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2016, 163: 96-101.
- [14] 张景远, 曹晨忠. 4-羟基二芳基希夫碱紫外吸收中的溶剂效应[J]. 湖南科技大学学报(自然科学版), 2017, 32(4): 79-83.
- [15] 程时茂, 曹晨忠. 取代基立体效应对氮苄叉苯胺氢核磁共振化学位移的影响[J]. 湖南科技大学学报(自然科学版), 2019, 34(2): 79-84.
- [16] Kuang Y F, Liang S, Ma F F, et al. Silver nanoclusters stabilized with denatured fish sperm DNA and the application on trace mercury ions detection[J]. Luminescence, 2017, 32: 674-679.