取代-N-(2-羟基苯亚乙基)苯胺-银纳米超分子体系荧光光谱

李路瑶,曹朝暾*,刘军兰

(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:为了探索在银纳米粒子(AgNPs)的作用下,取代-N-(2-羟基苯亚乙基)苯胺的荧光性能,本文合成了30个取代-N-(2-羟基苯亚乙基)苯胺模型化合物(MC),并制备了银纳米溶液.以无水乙醇为溶剂,分别测定了MC溶液的荧光光谱以及MC-AgNPs溶液的荧光光谱.结果表明:(1)取代-N-(2-羟基苯亚乙基)苯胺及其与银纳米形成超分子体系在乙醇溶剂中均可发射荧光.与取代-N-(2-羟基苯亚乙基)苯胺溶液的荧光波长相比,取代-N-(2-羟基苯亚乙基)苯胺-银纳米超分子体系的荧光波长均有明显变化,偏移值一般在10 nm以上,有的红移,有的蓝移.(2)大部分取代-N-(2-羟基苯亚乙基)苯胺在银纳米的作用下,其荧光发射强度增加,少部分荧光发射强度降低.(3)如果基团对X-Y相同,相对于取代-N-(2-羟基苯亚甲基)苯胺,一般而言,取代-N-(2-羟基苯亚乙基)苯胺在银纳米作用下的荧光发射波长要长一些.本文观察到的实验现象,对于利用银纳米进行生物检测或有机化合物的检测,具有重要参考价值.

关键词:N-(2-羟基苯亚乙基)苯胺;银纳米粒子;超分子体系;荧光波长;荧光相对强度

中图分类号:O621.1　　　　**文献标志码**:A　　　　**文章编号**:1672-9102(2020)04-0083-06

Fluorescence Spectra of the Suprarmolecular System Involving Substituted N-(2-hydroxyl-phenyl-ethylene)-Anilines-Silver Nanoparticles

Li Luyao, Cao Chaotun, Liu Junlan

(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 substituted N-(2-hydroxyl-phenyl-ethylene)-anilines (2-OH-XPEAY) which are in the action of silver nanoparticles (AgNPs), 30 samples of model compounds 2-OH-XPEAY(MC) were synthesized and silver nanoparticles solution was prepared. Taking anhydrous ethanol as solvent, the fluorescence spectra of the MC and the MC-AgNPs solutions was measured, respectively. The results show that: (1) both the MC and the supramolecular system MC-AgNPs solutions all can emit fluorescence in the ethanol solvent, compared with the fluorescence wavelengths (Em) of MC solutions, these of MC-AgNPs solutions have change obviously, their Em change value are generally more than 10 nm, in which

some of MC–AgNPs solutions appear Em red shift and some of them appear Em blue shift；（2）as regarding the fluorescence emission intensity（H），most of MC–AgNPs solutions increase and only a few MC–AgNPs solutions decrease，compared with the H of MC；（3）in case that the group pairs X–Y is the same，the Em of 2–OH–XPEAY is generally longer than that of substituted N–（2–hydroxy–benzylidene）–anilines reported by literature in the action of silver nanoparticles. The observed experimental phenomena have important reference value for using silver nanoparticles to detect biological substance and organic compounds.

Keywords：N–（2–hydroxy–ethylene）–aniline；silver nanoparticles；supramolecular system；fluorescence wavelength；fluorescence intensity

银纳米粒子(AgNPs)可以与有机化合物作用.当有机物含有 COOH，OH，SH 以及 NH$_2$ 等官能团时，AgNPs 会使有机化合物的光学性能发生显著变化[1-4]，例如,荧光发射和紫外吸收波长的改变,荧光发射强度和紫外吸收强度的增强等.由于 AgNPs 的生物毒性低,因而在生物检测、标记等方面得到广泛应用[5-10].如谷胱甘肽、蛋白质以及生长因子的检测[11-12]，巯基苯胺的检测[13]，以及叶酸[14]、mRNA[5]和抗体[9]的检测等.

一般而言,将 AgNPs 用于有机物或生物检测,大都是基于体系的荧光光谱或紫外光谱发生改变的原理来达到检测目的.因此,要使 AgNPs–有机物体系能在检测过程中得到良好应用,必须清楚 2 个基本要素,即荧光发射或紫外吸收光谱的波长变化,以及光谱的发射或吸收强度的变化.如果一个体系这两方面变化很小,就难于在有机物或生物检测中得到应用.因而,有机化合物在 AgNPs 作用下光谱性能的变化,是一个值得研究的理论问题.最近,曹晨忠[15-18]研究小组对取代–N–(苯亚甲基)苯胺(XBAY)–银纳米超分子体系、取代–N–(2-羟基苯亚乙基)苯胺(2-OH-XPEAY)–银纳米超分子体系,以及二芳基硝酮(XNPY)–银纳米超分子体系的紫外吸收光谱进行了研究,得到有意义的结果.我们注意到,对于在银纳米作用下的有机物荧光变化规律很少有系统研究.曹丽波[19]对取代–N–(2-羟基苯亚甲基)苯胺(2-OH-XBAY)–银纳米超分子体系的荧光光谱进行了研究,发现取代–N–(2-羟基苯亚甲基)苯胺的荧光发射波长和强度在 AgNPs 的作用下发生明显变化,与分子中的取代基效应有着密切的关系.然而,取代–N–(苯亚乙基)苯胺–银纳米超分子体系的荧光光谱有什么变化规律,目前尚不清楚,考虑到取代–N–(苯亚乙基)苯胺与取代–N–(苯亚甲基)苯胺的母体分子结构非常相似,前者的桥基为 C(Me)＝N,后者的桥基为 CH＝N.那么前者桥基上多了一个甲基 Me 后,该类化合物在 AgNPs 的作用下荧光发射波长和强度有什么差异,这一课题引起了我们的兴趣.对它的探索有助于我们理解 AgNPs–有机物体系的荧光光谱变化.本文探讨银纳米粒子作用下,取代–N–(苯亚乙基)苯胺的荧光光谱变化规律,期望得到有意义的结果.

1 实验部分

实验中,化学试剂(分析纯)均购自百灵威科技公司,鱼精 DNA 购自上海伯奥生物科技公司.

1.1 取代–N–(2-羟基苯亚乙基)苯胺的合成

以取代–N–(2-羟基苯亚乙基)苯胺 2-OH-XArC(Me)＝NArY(简称 2-OH-XPEAY)为模型化合物,合成则参照文献[20-21]报导的方法进行(如图 1).即将等摩尔的取代苯胺和邻羟基取代苯乙酮置于50 mL圆底烧瓶中,以甲苯作溶剂,加入少量对甲苯磺酸作催化剂,磁力搅拌至 120 ℃回流 6~8 h.待反应体系冷却至室温以后,用柱色谱对产物进行分离提纯.得到的模型化合物用核磁共振谱(NMR)的^{1}H NMR 和^{13}C NMR 表征,确认其分子结构.
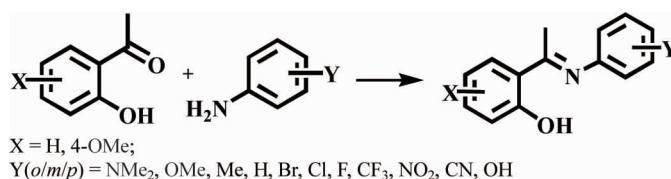

X = H, 4-OMe;
Y(o/m/p) = NMe$_2$, OMe, Me, H, Br, Cl, F, CF$_3$, NO$_2$, CN, OH

图 1 模型化合物 2-OH-XPEAY 的合成

1.2　银纳米粒子溶液的制备

按照文献[22]报导的方法合成银纳米粒子溶液:(1)取鱼精 DNA 溶液(1 g·L^{-1})96 mL,在水浴中(95 ℃)加热 15 min,然后快速冷却到室温,再加入 AgNO$_3$ 溶液(20 mM)4 mL.得到的混合溶液让其反应4 h(避光保存于 4 ℃冰箱内);(2)在上一步混合溶液中加入 10 mL NaBH$_4$ 溶液(2 mM),见到溶液从无色透明迅速变为黄色,让反应在室温避光条件下进行 4 h,则得到银纳米粒子(AgNPs)溶液,其中含 Ag 浓度为 0.727 mM.

1.3　荧光光谱的测定

将模型化合物 2-OH-XPEAY(简称 MC)溶于无水乙醇,浓度为 7.27 mM.在 F-4500 荧光光谱仪上分别测定 MC 溶液和 AgNPs 溶液的荧光发射光谱.找到最佳激发波长 Ex(nm),扫描范围为 200~600 nm,狭缝为10~20.在此条件下,测定 MC 的最大发射波长 Em_{MC}(nm).对于 MC-AgNPs 超分子体系,实验表明当摩尔比 $n_{MC}:n_{Ag}$ 达到 1:7 以上,其最大发射波长 Em_{mix}(nm)不再变化,因而以 $n_{MC}:n_{Ag}$ 为 1:7 的最大发射波长作为 MC-AgNPs 超分子体系的荧光发射波长 Em_{mix}.所得数据列于表 1.

表 1　化合物 2-OH-XPEAY 及其银纳米溶液的荧光性能

No.	X	Y	Ex^a/nm	Em_{MC}^b/nm	H_{MC}^c	Em_{mix}^d/nm	H_{mix}^e
1	H	4′-NMe$_2$	449	548	66.0	552	296.6
2	H	4′-OMe	249	453	4 118.0	443	461.4
3	H	4′-Me	408	459	3 522.0	476	289.2
4	H	H	240	418	818.0	444	580.6
5	H	4′-Br	407	548	167.9	476	267.5
6	H	4′-Cl	405	462	8 624.0	472	275.7
7	H	4′-F	404	435	1 990.0	474	286.5
8	H	4′-CF$_3$	405	449	8 598.0	469	278.2
9	H	4′-CN	402	428	5 888.0	463	280.4
10	H	3′-Me	402	474	7 450.0	462	278.8
11	H	3′-Br	403	443	1 815.0	465	273.6
12	H	3′-Cl	402	443	1 856.0	464	282.8
13	H	3′-F	402	541	167.7	463	285.9
14	H	3′-CF$_3$	403	452	586.2	464	278.6
15	H	3′-NO$_2$	403	445	890.6	466	283.5
16	H	2′-OH	471	535	1 107.0	548	317.1
17	4-OMe	4′-OMe	444	547	40.5	518	307.2
18	4-OMe	4′-Me	446	545	99.1	518	312.1
19	4-OMe	H	444	544	67.6	519	304.2
20	4-OMe	4′-Br	435	497	227.9	509	289.5
21	4-OMe	4′-Cl	440	497	235.5	513	333.9
22	4-OMe	4′-F	441	542	111.1	515	330.0
23	4-OMe	4′-CF$_3$	435	542	168.5	510	296.6
24	4-OMe	4′-OH	454	551	109.0	530	303.9
25	4-OMe	3′-Me	445	508	296.3	518	330.6
26	4-OMe	3′-Br	439	490	155.2	512	332.7
27	4-OMe	3′-Cl	435	524	82.6	508	321.1
28	4-OMe	3′-F	435	550	20.7	507	304.6
29	4-OMe	3′-CF$_3$	435	504	187.9	507	299.6
30	4-OMe	3′-CN	428	542	67.0	500	298.2

注:a 为激发波长;b 为 2-OH-XPEAY 纯溶液的发射波长;c 为 2-OH-XPEAY 纯溶液的发光强度;d 为化合物-银纳米(2-OH-XPEAY-AgNPs)溶液的发射波长;e 为化合物-银纳米(2-OH-XPEAY-AgNPs)溶液的发光强度

2　结果讨论

2.1　模型化合物及超分子体系荧光性能对比

从表 1 可以看出,与模型化合物 2-OH-XPEAY 纯溶液的荧光发射波长 Em_{MC} 相比,MC-AgNPs 超分子体系的荧光发射波长 Em_{mix} 均发生了偏移.绝大部分 MC-AgNPs 体系的偏移量($\Delta Em = Em_{mix} - Em_{MC}$)均超过 10 nm,小于 10 nm 的只有 2 个化合物体系,其中,2-OH-HPEAF-4′-AgNPs(表 1 的 No.7)红移了 39 nm,即 $\Delta Em = 39$;2-OH-HPEAF-3′-AgNPs(表 1 的 No.13)蓝移了 78 nm,即 $\Delta Em = -78$.为了直观地表达这种偏移现象,我们将 MC 和 MC-AgNPs 的荧光发射波长作图,见图 2.可见,MC-AgNPs 超分子体系的荧光偏移与取代基的种类和取代基所处的位置有密切关系.
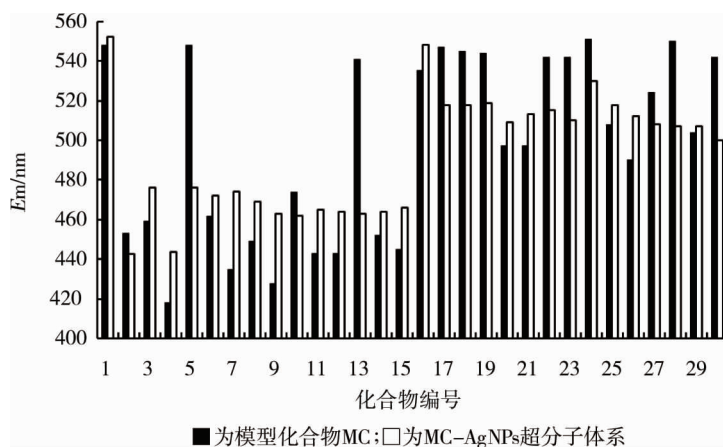

图 2　模型化合物 MC 及 MC-AgNPs 超分子体系的荧光发射波长 Em(化合物编号见表 1)

从相对发光强度 H 来看,所有 MC 纯溶液都有一定的荧光强度.但加入 AgNPs 以后形成的 MC-AgNPs 超分子体系,大多数发生了明显的荧光淬灭现象,只有少部分荧光强度增强.我们采用其比值 H_{mix}/H_{MC} 来衡量,即 H_{mix}/H_{MC} 小于 1 表示荧光淬灭;H_{mix}/H_{MC} 大于 1 表示荧光增强.图 3 是 MC 和 MC-AgNPs 的相对发光强度比较,其中 13 个化合物的 H_{mix}/H_{MC} 均小于 1.
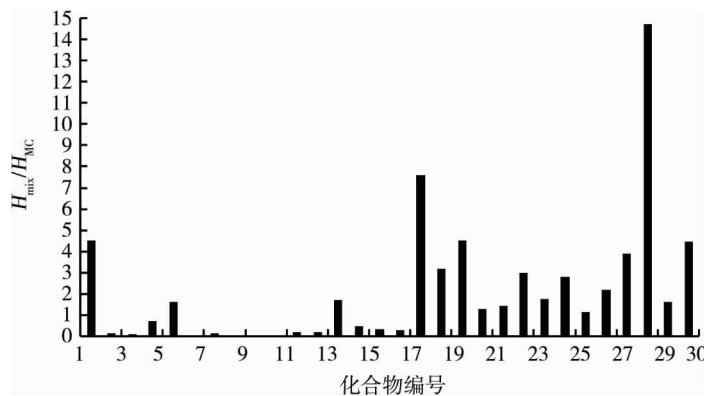

图 3　MC-AgNPs 超分子体系与 MC 荧光相对发光强度 H 比较(化合物编号见表 1)

2.2　超分子体系 2-OH-XPEAY-AgNPs 与 2-OH-XBAY-AgNPs 的荧光对比

曹丽波[19]曾经报导 2-OH-XBAY-AgNPs 体系的荧光发射波长.化合物 2-OH-XBAY 的桥键为 CH=N,而本文模型化合物 2-OH-XPEAY 的桥键为 C(Me)=N,两者的桥键有微小差异,它们在 AgNPs 的作用下有什么差别,值得比较.我们选取部分化合物与曹丽波[19]报导的 2-OH-XBAY-AgNPs 体系的荧光发射波长对比,观察到如下现象:如果 X-Y 基团对相同,本文 2-OH-XPEAY-AgNPs 体系荧光发射波长大多数要长一些,可能这是桥键上多了一个甲基产生的影响.表 2 是一些化合物的荧光发射波长对比.

表 2　化合物 2-OH-XPEAY-AgNPs 和 2-OH-XBAY-AgNPs 的 Em_{mix} 的对比

X	Y	Em_{mix}/nm		ΔEm_{mix} [b]
		2-OH-XPEAY-AgNPs	2-OH-XBAY-AgNPs[a]	
H	4′-NMe$_2$	552	558	−6
H	4′-OMe	443	548	−105
H	4′-Me	476	460	16
H	H	444	461	−17
H	4′-Br	476	416	60
H	4′-Cl	472	464	8
H	4′-F	474	456	18
H	4′-CN	463	365	98
H	3′-Br	465	410	55
H	3′-Cl	464	406	58
H	3′-F	463	408	55
H	3′-CF$_3$	464	371	93

注:a 来自文献[19];b 为 $\Delta Em_{mix}=Em_{mix}$(2-OH-XPEAY-AgNPs)$-Em_{mix}$(2-OH-XBAY-AgNPs)

3　结论

1)取代-*N*-(2-羟基苯亚乙基)苯胺及其与银纳米形成的超分子体系在乙醇溶剂中均可发射荧光.与取代-*N*-(2-羟基苯亚乙基)苯胺溶液的荧光波长比较,取代-*N*-(2-羟基苯亚乙基)苯胺-银纳米超分子体系的荧光波长均有明显变化,偏移值一般在 10 nm 以上,有的红移,有的蓝移.

2)大部分取代-*N*-(2-羟基苯亚乙基)苯胺在银纳米作用下,其荧光发射强度增加,少部分荧光发射强度降低.

3)如果基团对 X-Y 相同,相对于取代-*N*-(2-羟基苯亚甲基)苯胺,一般而言,取代-*N*-(2-羟基苯亚乙基)苯胺在银纳米作用下的荧光发射波长要长一些.

4)本文得到的实验结果对于利用银纳米粒子进行生物检测或有机化合物的检测,具有重要参考意义.

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] Yang H Y, Wang Y, Chen X, et al. Plasmonic twinned silver nanoparticles with molecular precision[J]. Nature communications, 2016, 7: 12809.

[3] Desireddy A, Conn B E, Guo J, et al. Ultrastable silver nanoparticles[J]. Nature, 2013, 501: 399-402.

[4] Joshi C P, Bootharaju M S, Alhilaly M J, et al. [Ag$_{25}$(SR)$_{18}$]⁻: The 'Golden' silver nanoparticl[J]. Journal of the American Chemical Society, 2015, 137(36): 11578-11581.

[5] Salahandish R, Ghaffarinejad 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] Hu C F, Liu Y L, Qin J L, et al. Fabrication of reduced graphene oxide and sliver nanoparticle hybrids for Raman detection of absorbed folic acid: a potential cancer diagnostic probe[J]. ACS Applied Materials Interfaces, 2013, 5(11): 4760-4768.

[7] 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.

[8] 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.

[9] 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.

[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] 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.

[12] 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.

[13] Nien L W, Chien M H, Chao B K, et al. 3D Nanostructures of silver nanoparticle−decorated suspended graphene for SERS detection[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120(6): 3448−3457.

[14] Hu C F, Liu Y L, Qin J L, et al. Fabrication of reduced graphene oxide and sliver nanoparticle hybrids for Raman detection of absorbed folic acid: a potential cancer diagnostic probe[J]. ACS Applied Materials Interfaces, 2013, 5(11): 4760−4768.

[15] Cao C T, Liu J, Cao C. Investigation on the UV spectra of the supermolecular system involving silver nanoparticles−substituted N-(phenyl−ethylene)−anilines[J]. Journal of Physical Organic Chemistry, 2019, 32(10): e3993.

[16] Cao C T, Yuan H, Zhu Q, et al. Determining the excited−state substituent constants of ortho−substituents from 2, 4′−disubstituted stilbenes[J]. Journal of Physical Organic Chemistry, 2019, 32(8): e3962.

[17] 曹朝暾, 程时茂, 曹晨忠. 氮苄叉苯胺−银纳米超分子体系的紫外光谱研究[J]. 化学研究与应用, 2019, 31(9): 1635−1642.

[18] 冯娇娇, 曹晨忠. 二芳基硝酮−银纳米超分子体系的紫外光谱[J]. 湖南科技大学学报(自然科学版), 2020, 35(2): 95−99.

[19] 曹丽波, 曹朝暾, 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.

[20] Cao Z, Cao C T, Cao C. Comparison of the ^{13}C (C=N) chemical shifts of substituted N−(phenyl−ethylene)−anilines and substituted N−(benzylidene)−anilines[J]. Journal of Physical Organic Chemistry, 2015, 28(8): 564−569.

[21] Nguyen T B, Wang Q, Guéritte F. Practical synthesis of N−aryl−o−hydroxyaryl ketimines[J]. synthetic communications, 2012, 42(18): 2648−2663.

[22] Cao C T, Cheng S, Zhang J, 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(3): e3910.