

尹贺祥,曹朝曦,张景远,等.2/2'-羟基对二芳基希夫碱荧光发射的影响[J].湖南科技大学学报(自然科学版),2021,36(4):77-81. doi:10.13582/j.cnki.1672-9102.2021.04.011

YIN H X, CAO C T, ZHANG J Y, et al. Effect of 2/2'-hydroxy on the Fluorescence Emission of Bi-aryl Schiff Bases [J]. Journal of Hunan University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2021,36(4):77-81. doi:10.13582/j.cnki.1672-9102.2021.04.011

2/2'-羟基对二芳基希夫碱荧光发射的影响

尹贺祥,曹朝曦*,张景远,王琳艳

(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:芳基希夫碱分子中取代基的位置及分子内氢键对其荧光性能有一定的影响,为了探索含不同位置羟基的二芳基希夫碱的荧光性能,合成了 24 个邻羟基二芳基希夫碱化合物(XArCH=NArY),这些化合物包含 13 个 2-OHArCH=NArY(2-OHBAY)和 11 个 XArCH=NArOH-2'(XBAOH-2'),并测定了它们在水乙醇中的荧光光谱,研究了基团 X、Y 以及分子内氢键对化合物荧光性能的影响.结果表明:与 XBAOH-2'相比,2-OHBAY 的取代基对化合物荧光发射波长的影响更显著;相同基团 X 和 Y 的情况下,2-OHBAY 比 XBAOH-2'的荧光发射波长更长,可能是由于分子内的质子转移引起.研究结果对羟基希夫碱荧光化合物的设计、合成与应用有重要的参考意义.

关键词:邻羟基二芳基希夫碱;荧光发射;取代基效应;分子内质子转移

中图分类号:O621.1 文献标志码:A 文章编号:1672-9102(2021)04-0077-05

Effect of 2/2'-hydroxy on the Fluorescence Emission of Bi-aryl Schiff Bases

YIN Hexiang, CAO Chaotun, ZHANG Jingyuan, WANG linyan

(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: The positions of substituents and intramolecular hydrogen bonds in aryl Schiff bases have some effects on their fluorescence properties. In order to explore the fluorescence properties of bi-aryl Schiff bases containing hydroxyl groups at different positions, 24 samples of ortho-hydroxy-bi-aryl Schiff base (XArCH=NArY) were synthesized in this work, involving 13 samples of 2-OHArCH=NArY (2-OHBAY) and 11 samples of XArCH=NArOH-2' (XBAOH-2'). The fluorescence spectra of the synthesized compounds in anhydrous ethanol were measured. The effects of groups X, Y and intramolecular hydrogen bonds on the fluorescence properties of the compounds were studied. The obtained results show that: (1) compared with the substituents X in XBAOH-2', the substituents Y in 2-OHBAY have more significant effect on the fluorescence emission of the compounds; (2) If the group X is same as the group Y, the fluorescence emission wavelength of compound 2-OHBAY is longer than that of compound XBAOH-2', which may be result from intramolecular proton transfer. The results of this

收稿日期:2021-06-14

基金项目:湖南省自然科学基金资助项目(2020JJ1515);湖南省教育厅资助项目(20B224;18C0327);国家自然科学基金资助项目(21672058)

*通信作者,E-mail: caozchem@163.com

work are an important reference for the design, synthesis and application of bi-aryl Schiff bases containing hydroxyl used as fluorescent compounds.

Keywords: *o*-hydroxy-bi-aryl Schiff base; fluorescence emission; substituent effect; intramolecular proton transfer

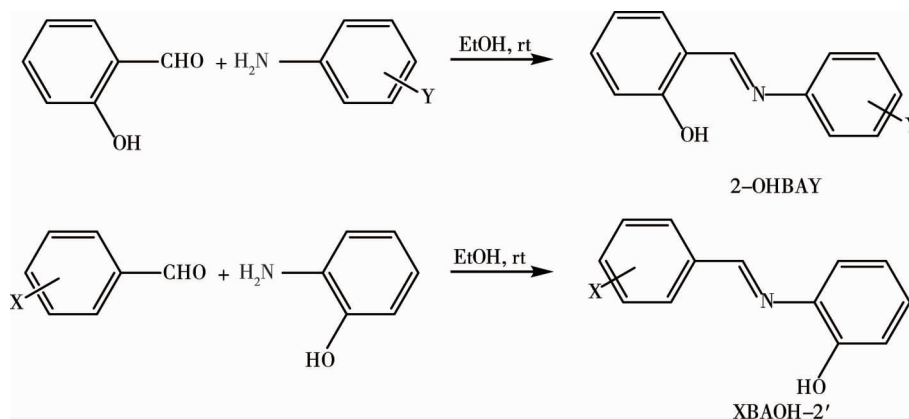
当有机物中含有比较大的共轭体系或与荧光基团相连时,化合物就可能具有荧光^[1-4].大部分有机荧光化合物分子中带有芳环,如果芳环上引入不同的取代基则可改变荧光的光量子产率和发射波长,相同的取代基处于芳环的不同位置也会对其荧光产生一定的影响^[5-10].作者所在的研究小组最近对含不同位置羟基的二芳基希夫碱紫外吸收光谱进行了系统研究,发现其紫外吸收波长的移动与羟基的位置密切相关^[11].然而,不同位置的羟基对二芳基希夫碱荧光性能有什么影响,目前尚未进行系统研究.2-OH-二芳基希夫碱(2-OH-ArCH=NArY, 2-OHBAY)和2'-OH-二芳基希夫碱(XArCH=NAr-OH-2', XBAOH-2')中都存在分子内氢键,前者为六元环,后者为五元环.那么,这2类化合物的分子内氢键以及取代基对荧光发射波长有什么不同的影响,值得研究.文章选取上述2类化合物作为模型化合物,探讨分子内氢键以及取代基对化合物荧光发射波长的影响规律,希望得到有意义的结果.

1 实验部分

实验中,化学试剂均从百灵威科技公司购买,试剂规格为分析纯,购买回来未经提纯直接使用.

1.1 模型化合物的合成

模型化合物(MC)二取代氮苄叉苯胺 XBAY(即2-OHBAY和XBAOH-2')采用文献[12-16]报道的方法合成,见图1.取代苯甲醛(0.01 mol)与取代苯胺(0.01 mol)在乙醇(20 mL)中混合,并在室温下将反应混合物搅拌15 min.然后,反应混合物静置3 h以上,有沉淀析出.过滤得粗产物,粗产物在无水乙醇中通过重结晶进行纯化.产物真空干燥1 d,所有模型化合物通过核磁共振谱(NMR)的¹H NMR和¹³C NMR进行分子结构表征,并与文献[17]报道的结果进行比较,确认其分子结构.



X, Y(*m/p*) = NMe₂, OMe, Me, H, F, Cl, Br, CF₃, CN

图1 模型化合物 XBAY(2-OHBAY和XBAOH-2')的合成

1.2 荧光光谱的测定

称取 7.27×10^{-5} mol的模型化合物(MC),用无水乙醇溶解,10 mL容量瓶定容,制备成化合物纯溶液($c = 7.27 \times 10^{-3}$ mol · L⁻¹).所用溶液均现配现用.将MC溶液5 μL加入样品池,用无水乙醇定容为3 mL,在F-4500荧光光谱仪上测定化合物溶液的荧光发射光谱,先找到最佳激发波长 E_x (nm),然后在最佳激发波长的条件下测定最大发射波长 E_m (nm),实验数据如表1.

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

NO.	X	Y	E_x/nm	E_m/nm	H
1	2-OH	4'-NMe ₂	419	554.0	1 821.0
2	2-OH	4'-OMe	370	542.8	216.5
3	2-OH	4'-Me	365	435.7	559.8
4	2-OH	4'-H	365	437.6	508.2
5	2-OH	4'-F	365	423.6	321.6
6	2-OH	4'-Cl	360	418.8	616.2
7	2-OH	4'-Br	368	408.6	356.3
8	2-OH	4'-CN	300	361.2	1 827.0
9	2-OH	3'-F	309	407.2	1 667.0
10	2-OH	3'-Cl	308	404.8	1 791.0
11	2-OH	3'-Br	302	403.6	2 725.0
12	2-OH	3'-CF ₃	304	407.6	1 962.0
13	2-OH	3'-CN	308	410.2	2 724.0
14	4-NMe ₂	2'-OH	291	352.6	1 193.0
15	4-Me	2'-OH	312	415.4	503.8
16	4-H	2'-OH	308	368.8	1 140.0
17	4-F	2'-OH	307	373.8	1 012.0
18	4-CF ₃	2'-OH	312	403.6	636.0
19	4-CN	2'-OH	328	402.0	1 798.0
20	3-F	2'-OH	299	353.6	2 002.0
21	3-Cl	2'-OH	299	350.0	1 763.0
22	3-Br	2'-OH	301	350.4	1 631.0
23	3-CF ₃	2'-OH	300	352.6	2 155.0
24	3-CN	2'-OH	301	349.8	1 462.0

2 结果讨论

2.1 化合物2-OHBAY中基团Y对荧光的影响

从表1中可以看出:2-OHBAY中荧光发射波长的总体趋势为含供电子基团Y的化合物 E_m 要长一些,含吸电子基团Y的化合物 E_m 短一些.其中,最大波长是化合物2-OHBANMe₂-4',其 E_m 达554.0 nm,最小波长是化合物2-OHBABr-3',它的 E_m 只有403.6 nm,这2种化合物的 E_m 相差150 nm以上.化合物2-OHBAY分子中的基团Y处于芳胺环上,供电子基团Y使化合物 E_m 增长的原因可能是桥键CH=N是极性键,它吸引芳胺环上的 π 电子流向芳胺环.而Y的供电子效应则阻碍 π 电子流向芳胺环,使电子云更易于集中在CH=N的N原子上,使分子的最高占据分子轨道HOMO能量升高,致使最低未占分子轨道LUMO与HOMO之间的能隙减小,结果使荧光发射波长的能量减小,即 E_m 增长.另一方面,桥键CH=N上N原子上的电子密度增大,有利于2-OH的H与N形成更强的氢键并向N原子转移,这种分子内的质子转移也可能使化合物的 E_m 增长.

2.2 化合物XBAOH-2'中基团X对荧光的影响

在XBAOH-2'中,X对化合物的荧光发射有一定影响,但没有2-OHBAY中Y对荧光发射的影响大.表1中化合物4-MeBAOH-2'的 E_m 最大,为415.4 nm,化合物3-ClBAOH-2'的 E_m 最短,为350.0 nm,两者之间相差约65 nm.芳胺环上Y的供电子效应虽然与桥键CH=N上的 π 电子流向一致,但它供给的 π 电子密度不会停留在CH=N的N原子上,一部分继续转移到芳胺环上,一部分被2-OH'与N形成的氢键所吸收,不会显著升高分子的HOMO,对LUMO和HOMO之间的能隙影响不大.

2.3 羟基2-OH和2'-OH对荧光的影响

比较表1中化合物2-OHBAY和XBAOH-2'的荧光发射波长,可以观察到:大体上对于相同的基团X

和 Y, 化合物 2-OHBAY 的荧光发射波长要大于 XBAOH-2' 的荧光发射波长. 为了便于直观比较, 将相同 X 和 Y 的 2 类化合物的 E_m 对取代基作图, 得到图 2. 从图 2 可以看出: 除含 4-CN 基团的 2 个化合物之外, 其余化合物均是 2-OHBAY 的荧光发射波长要大于 XBAOH-2' 的荧光发射波长.

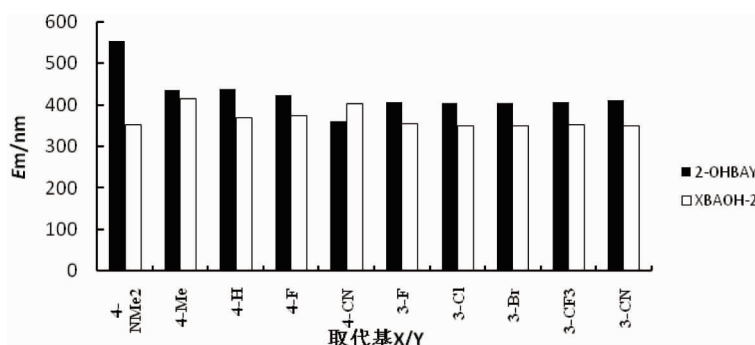


图 2 化合物 2-OHBAY 与 XBAOH-2' 的荧光发射波长对比

应该指出, 在 X 与 Y 相同的情况下, 2-OHBAY 与 XBAOH-2' 属于同分异构体 (即取代基的位置不同), 它们的主要区别在于羟基分别处于不同的芳环, X/Y 也分别处于不同的芳环. 关于 X 和 Y 基团对 E_m 的影响, 前面已经讨论, 这里讨论羟基 OH 对 E_m 的影响.

在 2-OHBAY 和 XBAOH-2' 这 2 种化合物中, 两者的分子均可形成分子内氢键, 见图 3. 2-OHBAY 中的分子内氢键可以发生 H 转移, 形成烯醇式和酮式互变异构体^[18], 这种互变异构的存在利于化合物产生分子内质子转移的荧光发射, 而 XBAOH-2' 中只有分子内氢键的静电作用, 不能发生分子内质子转移. 因而, 由于分子内质子转移的产生, 导致 2-OHBAY 的荧光波长一般要长于 XBAOH-2' 的波长. 至于 2-OHBACN-4' 比 4-CNBAOH-2' 的荧光发射波长要长一些, 其原因还不清楚, 有待进一步研究.

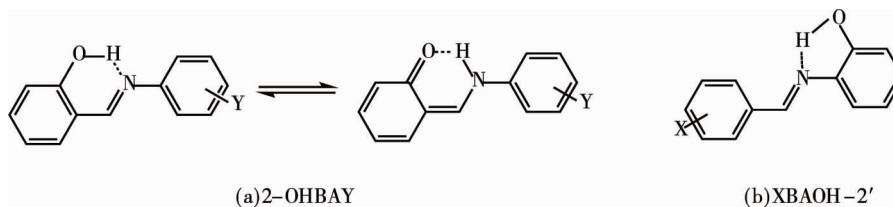


图 3 化合物 2-OHBAY 和 XBAOH-2' 的分子内氢键

3 结论

1) 化合物 2-OHBAY 与 XBAOH-2' 相比, 前者的取代基 Y 比后者的取代基 X 对化合物荧光发射波长的影响更为显著, 即在化合物 2-OHBAY 中, 当 Y 从强供电子基团变化到强吸电子基团时, 荧光发射波长的变化范围更大.

2) 化合物 2-OHBAY 与 XBAOH-2' 相比, 在相同基团 X 和 Y 的情况下, 前者可以进行分子内质子转移, 因而, 前者的荧光发射波长一般比后者的发射波长更长.

3) 若要得到荧光发射波长较长的化合物, 在上述 2 类化合物中应该选用 2-OHBAY 异构体.

参考文献:

- [1] Morimoto M, Sumi T, Irie M. Photoswitchable fluorescent diarylethene derivatives with thiophene 1,1-dioxide groups: effect of alkyl substituents at the reactive carbons[J]. Materials, 2017, 10(9): 1021.
- [2] Krawczyk P, Czeleń P, Jeliński T, et al. The influence of donor substituents on spectral properties and biological activities of fluorescent markers conjugated with protein [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry, 2018, 365: 157-168.
- [3] Lee J K, Yang N C, Choi H W, et al. The fluorescent effects on the N-substituents of polyarylenevinylenes having 1,2-

- diphenylmaleimide moieties[J]. *Macromolecular Research*, 2003, 11(2): 92-97.
- [4] Yoshino J, Furuta A, Kambe T, et al. Intensely fluorescent azobenzenes: synthesis, crystal structures, effects of substituents, and application to fluorescent vital stain[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2010, 16(17): 5026-5035.
- [5] Chen C T, Chiang C L, Lin Y C, et al. Ortho-substituent effect on fluorescence and electroluminescence of arylamino-substituted coumarin and stilbene[J]. *Organic Letters*, 2003, 5(8): 1261-1264.
- [6] Ding L, Ding Y Q, Teng Q W, et al. The effect of substituents on the fluorescent properties of para-phenylenevinylene[J]. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 2007, 54(4): 853-860.
- [7] Fabian W M F, Niederreiter K S, Uray G, et al. Substituent effects on absorption and fluorescence spectra of carbostyrils[J]. *Journal of Molecular Structure*, 1999, 477(1): 209-220.
- [8] Bertman K A, Abeywickrama C S, Ingle A, et al. A fluorescent flavonoid for lysosome imaging: the effect of substituents on selectivity and optical properties[J]. *Journal of Fluorescence*, 2019, 29(3): 509-607.
- [9] Yin W, Fa H B, Chen C G, et al. The fluorescent and photovoltaic properties of meso-teraphenyl porphyrins with different substituents[J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 415-417: 1387-1390.
- [10] Zhang Y L, Gao X M, Hardcastle K, et al. Water-soluble fluorescent boronic acid compounds for saccharide sensing: substituent effects on their fluorescence properties[J]. *Chemistry Europe*, 2006, 12(5): 1377-1384.
- [11] Cao C T, Zhou W, Cao C Z. Abnormal effect of hydroxyl on the longest wavelength maximum in ultraviolet absorption spectra for bis-aryl schiff bases[J]. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 2017, 30(10): e3672.
- [12] 曹丽波,曹朝曦,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.
- [13] 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.
- [14] 李路瑶,曹朝曦,刘军兰.取代-N-(2-羟基苯亚乙基)苯胺银纳米超分子体系荧光光谱[J].*湖南科技大学学报(自然科学版)*,2020,35(4):37-42.
- [15] 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.
- [16] Cao C T, Wei B Y, Cao C Z. Effect of substituents on the NMR and UV spectra of N-(4-substituted benzylidene) anilines and N-(4-substituted benzylidene) cyclohexylamines[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2015, 31(2): 204-210.
- [17] 周微.羟基对二芳基希夫碱的紫外吸收、核磁共振及还原电位性能的影响[D].湘潭:湖南科技大学,2016.
- [18] Cao C T, Li L Y, Cao C Z, et al. The effect of intramolecular hydrogen bond on the ultraviolet absorption of bi-aryl schiff bases[J]. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 2021,34(4): e4164.