

激发态分子内质子转移分子 2-羟基-1-萘甲醛 半碳酰腙的光谱特性^①

徐华杰 刘昭第 盛良全^② 杜娜娜 蒋雪月 施荣华^a

(阜阳师范学院化学化工学院 安徽省阜阳市清河东路 741 号 236041)

^a(中国科学技术大学生命科学学院 合肥市 230026)

摘 要 通过考察 2-羟基-1-萘甲醛半碳酰腙(HNLSC)在不同极性溶剂中的吸收光谱和荧光光谱,详细研究了 HNLSC 分子在不同溶剂及酸、碱条件下的不同构型,证实了 HNLSC 具有典型的ESIPT 特性。在非极性溶剂中分子主要以分子内氢键的闭式构型存在,这种闭式构型使分子具有 ESIPT 特性,在环己烷溶剂和高酸度极性溶剂中分子均表现出~415nm 的正常荧光和~435nm 处的反常 ESIPT 荧光。在极性质子溶剂中,因溶质和溶剂之间形成了分子间的氢键以及进一步去质子化,HNLSC 形成了基态的溶剂化开式构型和离子构型,在吸收光谱中表现出~395nm 的离子构型特征吸收。开式构型和离子构型阻断了分子内质子转移途径,因而在荧光光谱中仅表现出一个特征峰。实验进一步通过三乙胺和稀硫酸调节溶液体系的极性和酸度环境,证明在不同溶剂极性和酸度环境下,HNLSC 分子不仅存在萘环上羟基变化引起的多种互变异构体间的转化平衡,同时存在—CH=N—NH—CO—NH₂ 结构域的烯醇式和酮式结构的相互转化。

关键词 吸收光谱; 荧光光谱; 激发态分子内质子转移

中图分类号: O657.61

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2010)05-1678-07

1 引言

激发态分子内质子转移(ESIPT)是指某些有机分子在光、热、电等作用下,被激励到激发态时,分子中某一基团上的氢核(即质子)通过分子内氢键,转移到分子内邻近的 N、S、O 等杂原子上,形成互变异构体的过程。ESIPT 效应在生物学和化学的许多过程中普遍存在,随着化学合成及光谱技术的发展,人们逐渐认识到许多 ESIPT 化合物有良好的发光性能和特异的生物活性^[1-3],广泛应用在能源及数据存储设备和激光染料,非线性光学材料,发光半导体材料,生物光学探针等领域^[4,5]。

2-羟基-1-萘甲醛半碳酰腙(HNLSC)是一种萘环席夫碱类化合物,由于萘环的存在,使其具有很好的光学活性和生物相容性,此前的报道^[6]都是关于其生物活性和配合物结构方面的研究,有关其光学和生物活性与溶剂体系的极性和酸碱度的相关性未见报道。本文通过考察 HNLSC 在不同极性溶剂、不同酸碱条件下的吸收光谱和荧光光谱变化,探讨其在不同介质环境中的多种互变异构体转换过程,发现 HNLSC 具有典型的 ESIPT 特性。同时,介质环境对质子转移影响很大,不同极性和不同酸碱度溶剂中的分子构型不同,直接影响到分子的 ESIPT 效率。

① 国家自然科学基金(20971024);安徽省科技攻关项目(08010302218);安徽省高等学校自然科学基金重点项目(kj2009A127)

② 联系人,电话(0558)2593836; E-mail: shengliq@fync.edu.cn 或 2000xhj@163.com

作者简介:徐华杰(1979-),男,安徽省阜阳市人,实验师,硕士,主要从事光谱分析及其他仪器分析方法的研究和应用工作。

收稿日期:2009-12-04;接受日期:2010-01-21

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

Nicolet360 型红外光谱仪(美国尼高力公司),KBr 压片; ^1H NMR Bruker 300 Ultrashield 核磁共振仪(瑞士 Bruker 公司);TU-1901 型紫外-可见分光光度计(北京普析通用公司);Cary eclipse 型荧光分光光度计(美国 Varian 公司);北京 X4 型显微熔点仪(北京泰克仪器有限公司)。试剂均为分析纯。实验用水均为二次蒸馏水。

2.2 HNLSC 的合成与表征

50mL 圆底烧瓶中,加入 1.72g(10 mmol) 2-羟基-1-萘醛、1.11g(10mmol) 盐酸氨基脲、15mL 乙醇溶剂,加热回流 30min,反应产物冷却至室温,得黄色沉淀,抽滤,沉淀物用冰水洗涤 2—3 次,然后用乙醇重结晶得黄色的棱形晶体,收率 85%。m. p. 305—306°C; IR(KBr) ν : 3452、3348、1668、1603、1435、1190、933 cm^{-1} ; ^1H NMR(400MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 10.23(s, 1H)、8.87(s, 1H)、8.35(d, 1H)、7.82(d, 2H)、7.54(t, 1H)、7.36(t, 1H)、7.17(d, 1H)、6.39(s, 2H)。

2.3 吸收光谱和荧光光谱

吸收光谱和荧光光谱分别在 TU-1901 型紫外-可见分光光度计和 Cary eclipse 荧光分光光度计上测量,为了避免化合物 HNLSC 聚集和重吸收的影响,各溶液浓度每次都保持在 10^{-4} — 10^{-5} mol/L,每次移取 3mL 于比色皿中,用微量注射器分别加入酸($\sim 0.1\text{mol/L}$ H_2SO_4)和三乙胺质子碱(TEA)以调节 pH 值。

3 结果与讨论

3.1 紫外可见吸收光谱

考察 HNLSC 在不同极性溶液中的吸收光谱(图 1、表 1),从图中看出 HNLSC 在不同溶剂中的吸收光谱形状基本相似,有 3 个主要的吸收峰,分别位于 $\sim 318\text{nm}$ 、 $\sim 348\text{nm}$ 和 $\sim 362\text{nm}$,各吸收峰对应的摩尔吸光系数均在 $10^4\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}$ 数量级,均应属于 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁。在非极性溶剂中,比较 HNLSC 和 2-萘酚的吸收光谱,发现 2-萘酚惟一吸收带在 318nm,说明 HNLSC 吸收光谱中 $\sim 348\text{nm}$ 和 $\sim 362\text{nm}$ 的吸收峰与分子中 $-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2$ 结构关联。值得注意的是,在非极性溶剂中,吸收峰有红移现象,这可能是因为 HNLSC 在非极性溶剂中形成了分子内氢键所引起,氢键的形成打开了分子内电荷转移的通道,促进了分子内的电荷转移,使整个分子的共轭体系增大,从而引起分子吸收光谱红移。分子内氢键的形成使分子处于常态的闭式构型(见反应式 1),这一结构被我们先前报道的晶体结构所证实^[7]。

一个非常有趣的现象是,在极性质子和氢键溶剂中,吸收光谱除呈现上述 3 个主要吸收带外,在 $\sim 395\text{nm}$ 区域出现了一个相对弱的吸收峰。在 HNLSC 的乙腈溶液中加入极性质子溶剂甲醇(或乙醇),同样可以观察到这一吸收峰出现(图 2),这一现象可以理解为,随着质子溶剂的加入 HNLSC 分子内氢键被破坏,与质子溶剂形成了分子间氢键,分子处于开式构型,同时部分分子在极性质子溶剂中因失去质子而变成离子型构型,综合分析各吸收带特征,我们认为 $\sim 395\text{nm}$ 吸收带应归属于 HNLSC 的离子型构型,此时体系中存在着开式和离子型 2 种不同构型(见反应式 1)。

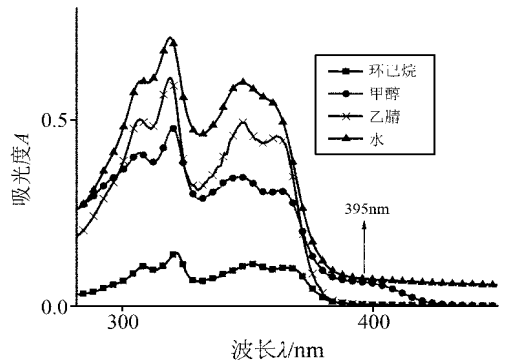


图 1 化合物在不同溶剂中的吸收光谱

表 1 HNLSC 在不同溶剂中的吸收光谱和荧光光谱参数

溶剂	HNLSC (mol/L)	吸收波长 (nm)	荧光发射波长(nm)		斯托克斯位移 (cm ⁻¹)
			λ ₁	λ ₂	
环己烷	5×10 ⁻⁵	320, 351, 369	412	435	4259
环己烷+ 三乙胺	5×10 ⁻⁵	320, 352, 367		443	4675
环己烷+ 硫酸	5×10 ⁻⁵	319, 352, 367	412	436	4312
乙腈	5×10 ⁻⁵	318, 347, 361		446	5279
苯	5×10 ⁻⁵	320, 350, 364	412	433	4378
乙醇	5×10 ⁻⁵	319, 347, 363, 395		443	4975
乙醇+ 三乙胺	5×10 ⁻⁵	319, 350, 365, 395		460	5658
乙醇+ 硫酸	5×10 ⁻⁵	319, 347, 363	417	443	4975
甲醇	1×10 ⁻⁵	319, 347, 363		447	5177
甲醇+ 三乙胺	1×10 ⁻⁵	319, 351, 366, 395		461	5630
甲醇+ 硫酸	1×10 ⁻⁵	319, 349, 363	417	447	5177
水	5×10 ⁻⁵	318, 347, 359, 395		453	5780
水+ 三乙胺	5×10 ⁻⁵	318, 350, 364, 395		462	5828
水+ 硫酸	5×10 ⁻⁵	318, 348, 360	431	447	5406

反应式 1: HNLSC 在氢键溶剂中的基态反应路线

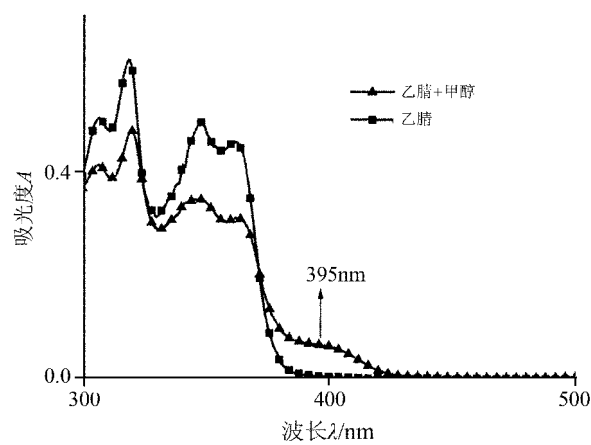
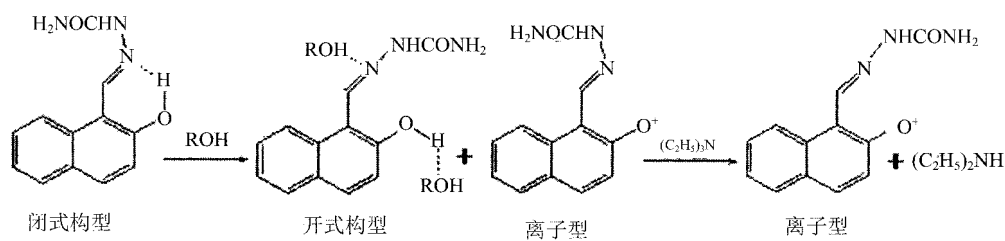


图 2 化合物的乙腈溶液中加入甲醇对吸收光谱的影响

3. 2 不同酸、碱环境对吸收光谱的影响

上述实验说明,在非极性溶液中HNLSC 主要以分子内氢键构型(闭式构型)存在;在极性溶剂中主要以开式构型和离子型 2 种构型共存,随着极性质子溶剂供电子能力增强,离子构型比例增加。为了进一步验证上述结论,实验考察了在极性质子溶剂(如甲醇)溶液中逐渐加入强电子供体三乙胺(TEA)和加入稀释的酸(H₂SO₄)时光谱的变化,发现随着三乙胺的加入,吸收光谱~362nm 和~395nm 的吸收峰逐渐增强,而~349nm 的吸收峰减弱,在~349nm 和~362nm 两带间存在 1 个等吸收点(图3)。这一现象说明质子碱三乙胺的加入有效促进了阴离子构型的形成^[8](反应式1)。同时,溶液体系 pH 增大,分子内—CH=N—NH—CO—NH₂ 结构域由烯醇式结构不断向酮式结构转化,说明吸收光谱中~362nm 和~349nm 处吸收峰应分别归属于 HNLSC 分子—CH=N—NH—CO—NH₂ 结构域的酮式结构和烯醇式结构。进一步考察在 HNLSC 的甲醇溶液

中逐渐加入稀释的酸(H_2SO_4), 发现 $\sim 395\text{nm}$ 的吸收峰逐渐减弱消失, 而 $\sim 349\text{nm}$ 相对于 $\sim 362\text{nm}$ 的吸收峰逐渐增强, 并略微红移(图4)。这一现象可以解释为, 随着酸的加入, 分子内 $-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2$ 结构域烯醇式结构逐渐增加, 体系中分子离子型构型和溶剂化开式构型减少, 更多以萘环上羟基及闭式构型存在。因此, 溶液体系的溶剂极性和酸碱环境严重影响分子各互变异构体的存在形式和转换平衡过程^[9-11]。

3.3 荧光光谱

如图5显示了HNLSC在不同溶剂中的发射光谱和激发光谱, 光谱特征均表现出比较大的斯托克斯位移, 最大发射峰随溶剂极性增强不断红移。有趣的是, 在极性质子溶剂中, 只观察到1个宽的结构带在 $\sim 447\text{nm}$ ($\lambda_{\text{ex}} = 395\text{nm}$)处, 而在非极性溶剂(如环己烷)中, 有2个发射峰分别在 $\sim 415\text{nm}$ 和 $\sim 435\text{nm}$ 处。于是我们通过分别固定发射波长 $\sim 415\text{nm}$ 和 $\sim 435\text{nm}$ 下观察激发光谱, 发现2种情况下的激发光谱非常相似, 并且与吸收光谱有很好的对应。这一结果表明, 在 $\sim 415\text{nm}$ 和 $\sim 435\text{nm}$ 处的发射峰都源自于同一基态物种, 即HNLSC在环己烷中的基态分子内氢键构型(闭式构型)。在环己烷中这种相似类型的斯托克斯转移带也出现在其他一些类似结构的化合物中, 如水杨醛、水杨酸甲酯、3-羟基-2-萘甲醛等^[12, 13]。因此HNLSC在环己烷溶液中, 这种双重斯托克斯荧光转移带被认为发生了激发态的分子内质子转移(ESIPT)(反应式2), 其中 $\sim 415\text{nm}$ 发射被指认为正常荧光, 而 $\sim 435\text{nm}$ 发射归属于ESIPT引起的ESIPT荧光或称反常荧光。同时, 由于在极性质子溶剂中分子主要以开式和离子型存在, 激发态分子内质子转移过程无法实现, 因而在发射光谱中只呈现单一发射带。

3.4 酸碱对化合物荧光光谱的影响

在HNLSC的极性质子溶剂和非极性溶剂中分别加入稀释的硫酸(H_2SO_4)和三乙胺(TEA), 观察荧光光谱的变化。在极性质子溶剂(如甲醇)溶液中逐渐加入电子供体碱(TEA), 图6可以观察到, 随着TEA的不断加入, 化合物最大发射峰从 447nm 红移到 461nm , 并且强度显著增加, 这一现象归因于TEA存在于极性溶剂如甲醇或乙醇中, 将变成强的电子给予体, 能释放一个电子给羟基氧原子, 使处在极性较强的环境中的HNLSC分子以一种强的质子接受体形式存在, 尤其是在激发态下这一过程更为显著^[12]。这一结果更进一步证明HNLSC分子在强极性质子溶剂中失去质子而转化为阴离子构型, 在激发态时表现为离子型激发态形式见反应式2。酸对HNLSC荧光光谱的

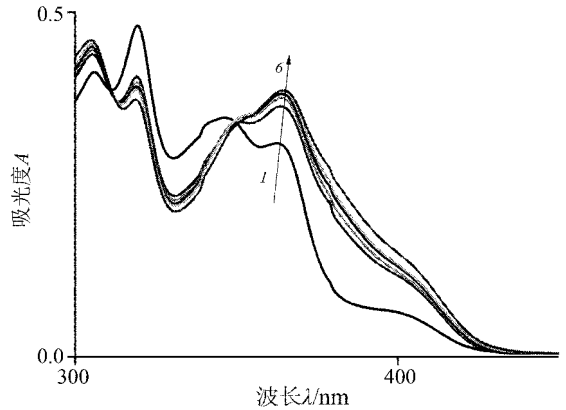


图3 化合物的甲醇溶液中加入碱(TEA)对吸收光谱的影响
1——未加碱; 2—6——逐渐增加碱的浓度。

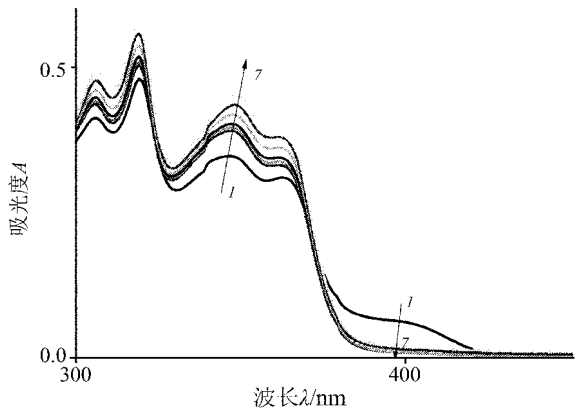


图4 化合物的甲醇溶液中加入酸(稀 H_2SO_4)对吸收光谱的影响
1——未加酸; 2—7——逐渐增加酸的浓度。

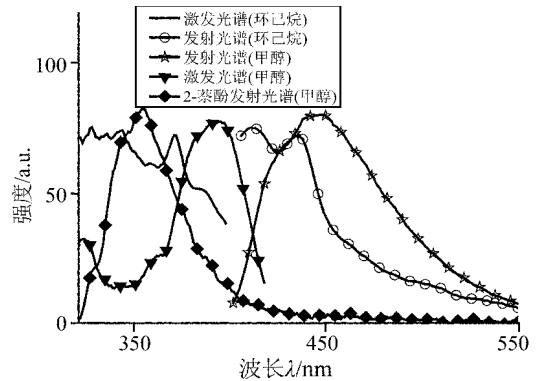


图5 HNLSC在非极性和极性质子溶剂中的荧光发射($\lambda_{\text{ex}} = 395\text{nm}$)和激发光谱($\lambda_{\text{em}} = 445\text{nm}$)。2-萘酚在甲醇溶液中的荧光发射光谱($\lambda_{\text{ex}} = 310\text{nm}$)。

影响在极性质子溶剂和非极性溶剂中表现了不同的结果。在极性溶剂如甲醇中逐渐加入酸时(见图 2—7), 随着酸的浓度不断增加, 荧光光谱呈现出闭式构型的光谱特征, 在 $\sim 415\text{nm}$ 处荧光峰不断增强, 而低能带 $\sim 447\text{nm}$ 处的荧光峰发生蓝移。这一现象无疑证实了, 随着酸的加入, 促使了溶质和溶剂分子间氢键的断裂, 形成了 HNLS 开式和闭式构型, 在激发态表现出相对应的激发态构型见反应式 2, 从而同样表现出在闭式结构中 ESIPT 特征光谱。在非极性溶剂中, 随着酸的加入, 观察不到明显的光谱变化, 这进一步说明在非极性溶剂中分子以闭式构型存在, 酸的加入更进一步增强了分子内的氢键在基态和激发态的稳定性^[10, 11, 14], 从而显著提高了分子的 ESIPT 效率。

反应式 2 HNLS 存在的激发态构型及对应的发射波长(* 表示激发态)

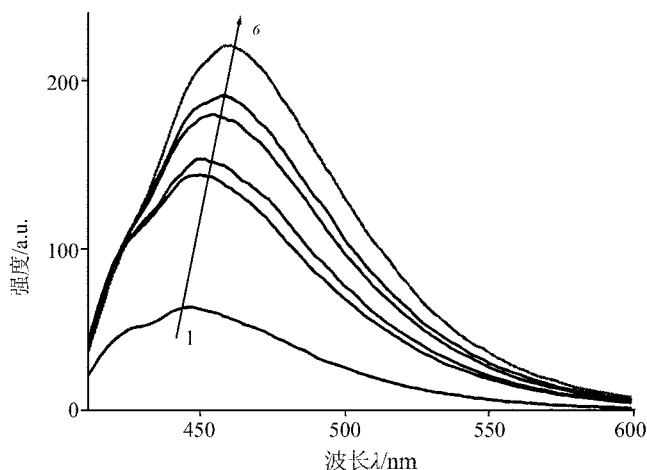
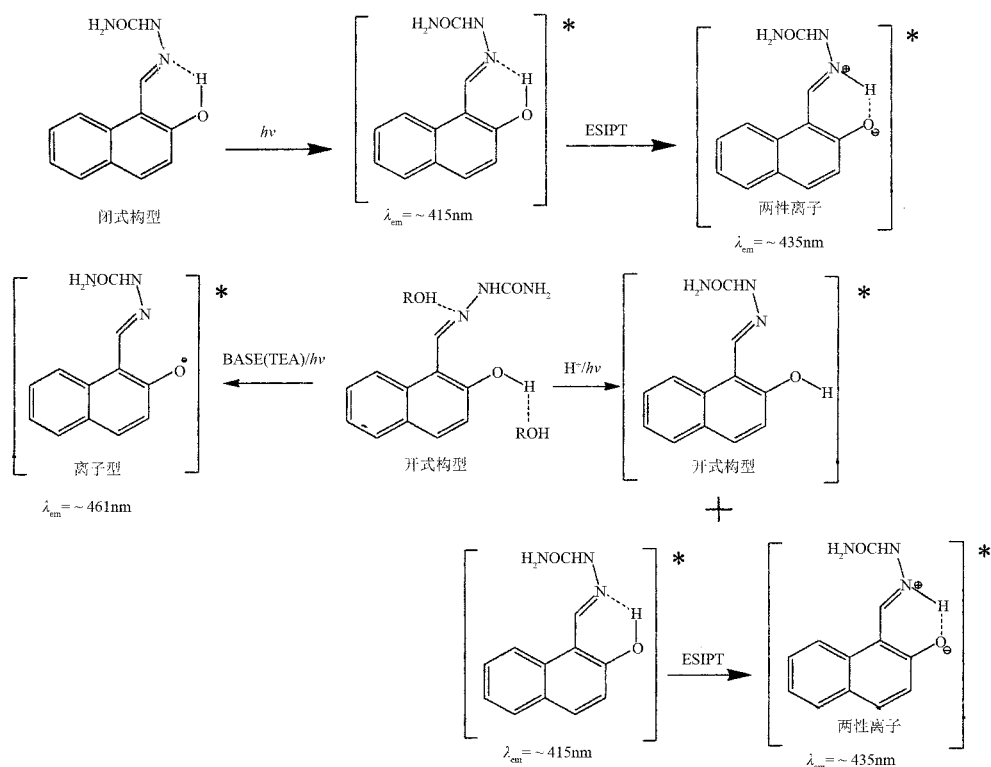


图 6 化合物的甲醇溶液中加入碱(TEA)对荧光发射光谱的影响
1——未加碱; 2—6——逐渐增加碱的浓度。

4 结论

2-羟基-1-萘甲醛半碳酰脲在非极性溶剂如环己烷中以分子内氢键即闭式构型存在, 表现出典型的激发态分子内质子转移特性, 呈现 $\sim 415\text{nm}$ 的正常荧光和 $\sim 435\text{nm}$ 处的反常ESIPT 荧光。在极性质子溶剂中, 因溶质和溶剂之间形成了分子间的氢键以及进一步去质子化, HNLSC 形成了基态的溶剂化开式构型和离子型构型, 不再呈现ESIPT 特性, 质子碱TEA 的加入进一步促使了ESIPT 效率下降, 而酸的加入使ESIPT 特征恢复。说明溶液体系的溶剂极性和酸碱环境严重影响分子各互变异构体的存在形式和转换平衡过程。

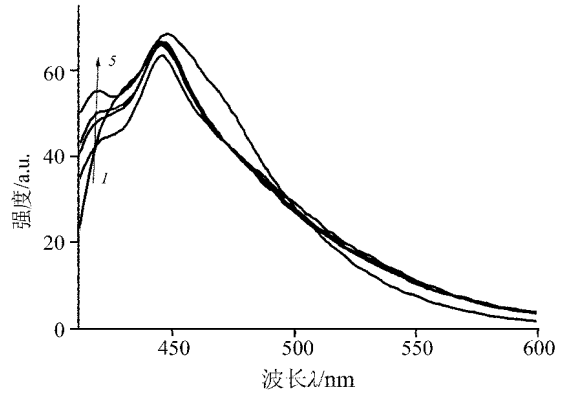


图 7 化合物的甲醇溶液中加入酸(H_2SO_4)
对荧光发射光谱的影响
1——未加酸; 2—5——逐渐增加酸的浓度。

参考文献

- [1] 赵春柳, 张桂兰, 袁中香等. 激发态分子内质子转移有机分子的研究进展[J]. 光电子·激光, 1999, **10**(4): 380—384.
- [2] 郑加金, 张桂兰, 吴峰等. 激发态质子转移分子 2-(2'-羟基苯基) 苯并噻唑在不同溶剂中的光谱特性[J]. 光谱学与光谱分析, 2008, **28**(5): 970—973.
- [3] Douhal A, Lahmani F, Zewail A H. Proton-Transfer Reaction Dynamics[J]. *Chem. Phys.*, 1996, **207**(2): 477—498.
- [4] Kuldova K, Corval A, Trommsdorff H P. Photoinduced Generation of Long-Lived Proton Transfer States: Photoinduced Proton Transfer from 2-(2', 4'-Dinitrobenzyl) Pyridine to a Proton Cage, the [2. 1. 1] Cryptand[J]. *J. Phys. Chem. A.*, 1997, **101**(37): 6850—6854.
- [5] Tarkka R M, Zhang X, Jenekhe S A. Electrically Generated Intramolecular Proton Transfer: Electroluminescence and Stimulated Emission from Polymers[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**(39): 9438—9439.
- [6] 李桂琴, 周荫庄, 肖岭梅等. 2-羟基-1-萘甲醛半碳酰脲(III) 配合物的合成和晶体结构[J]. 无机化学学报, 2008, **24**(7): 1023—1028.
- [7] Xu H J, Du N N, Jiang X Y *et al.* (E)-1-(2-Hydroxynaphthalen-1-yl) Methylene Semicarbazide[J]. *Acta Cryst.*, 2009, E65, O1047.
- [8] Chowdhury P, Panja S, Chakravorti S. Excited State Prototropic Activities in 2-Hydroxy 1-Naphthaldehyde[J]. *J. Phys. Chem. A*, 2006, **107**(1): 83—90.
- [9] 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—2019.
- [10] Mishra H, Joshi H C, Tripathi H B *et al.* Photoinduced Proton Transfer in 3-Hydroxy-2-Naphthoic Acid[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2001, **139**(1): 23—36.
- [11] Chakraborty A, Kar S, Nath D N *et al.* Photoinduced Intramolecular Charge Transfer Reaction in (E)-3-(4-Methylamino-Phenyl)-Acrylic Acid Methyl Ester: A Fluorescence Study in Combination with TDFT Calculation[J]. *J. Phys. Chem. A*, 2006, **110**(44): 12089—12095.
- [12] Nagaoka S, Nagashima U, Ohta N *et al.* Electronic-State Dependence of Intramolecular Proton Transfer of *o*-Hydroxybenzaldehyde[J]. *J. Phys. Chem.*, 1988, **92**(1): 166—171.
- [13] Law K Y, Shoham J. Photoinduced Proton Transfers in Methyl Salicylate and Methyl 2-Hydroxy-3-Naphthoate[J]. *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**(12): 3114—3120.
- [14] 马丽娜, 南景宇, 吴峰等. D9 羟基黄酮在不同极性和酸碱度溶剂中的光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, **25**(4): 994—998.

Spectral Properties of (E)-1-[(2-Hydroxynaphthalen-1-yl) Methylene] Semicarbazide with Excited State Intramolecular Proton Transfer Characteristics

XU Hua-Jie LIU Zhao-Di SHENG Liang-Quan DU Na-Na JIANG Xue-Yue SHI Rong-Hua^a

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Fuyang Normal College, Fuyang, Anhui 236041, P. R. China)

^a(School of Life Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230027, P. R. China)

Abstract Spectral properties of (E)-1-[(2-hydroxynaphthalen-1-yl) methylene] semicarbazide(HNLSC) have been investigated by means of absorption and fluorescence spectra in different solvents. By increasing concentration of acid and base in different solvents, its different configurations were studied, and found that HNLSC was a typical compound with excited state intramolecular proton transfer (ESIPT). The molecule HNLSC exists mainly as the intramolecularly hydrogen bonded closed conformer in non-polar solvents, and shows ESIPT characteristics. Cyclohexane solvent and high acidity in the polar solvents HNLSC shows two bands at $\sim 415\text{nm}$ and $\sim 435\text{nm}$, and found to be due to the normal fluorescence and the anomalistic ESIPT fluorescence respectively. In polarity proton solvents, there is a absorption band arises at 395 nm due to intermolecular hydrogen bonding between solute and solvent and the further deprotonation. Open conformer and the anion can block the intramolecular proton transfer channels, so fluorescence spectra of HNLSC in protonic solvent show only emission at $\sim 447\text{nm}$. Further experiments by TEA and diluted sulfuric acid solution system regulating the polarity and the acidity of the environment, confirms HNLSC molecules exist in a variety of conversion balances of tautomer, not only cause by the change in hydroxyl on the naphthalene ring, but also enol and keto's intertransform structures domain of $-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2$.

Key words Absorption Spectrum; Fluorescence Spectrum; Excited State Intramolecular Proton Transfer

关于赠送作者样刊和发放稿酬的通知

各有关作者:

从 2007 年第 1 期起, 本刊赠送作者发表自己论文的当期刊物(样刊), 均按篇赠送 2 本样刊, 用普通印刷品邮寄给作者联系人, 遗失不再补赠。若作者还需要, 请在收到本通知之日起 1 个月之内汇款预订(2010 年, 50 元/本, 免收邮寄费), 逾期不再办理。

由于普通印刷品邮寄的送达时间不稳定, 若作者急需, 请预交特快专递费(30 元/件)。

给作者发放的稿酬均邮寄给联系人, 请各位联系人接到邮局通知后, 务必及时到邮局领取。若 2 个月未领(或作者告诉我们的地址不详、姓名有误), 被邮局退回, 本刊不再补发。

欲预订(购买)者请直接通过电子邮件(发到 gpsys@263.net)与本编辑部联系。

特此通知

光谱实验室编辑部