

## 溶剂效应对中氮茛荧光性质的影响

沈珠英<sup>1 2</sup>, 陈维<sup>1</sup>, 沈永森<sup>1 3</sup>, 杜江燕<sup>1</sup>, 王炳祥<sup>1 2 3</sup>, 沈健<sup>1 2 3</sup>, 胡宏纹<sup>3</sup>

( 1. 南京师范大学化学与环境科学学院 210097 ,江苏 南京 )

( 2. 江苏省生物医药功能材料工程研究中心 210097 ,江苏 南京 )

( 3. 南京大学化学工学院 210093 ,江苏 南京 )

[ 摘要 ] 合成了一系列中氮茛化合物,比较了它们在不同有机溶剂中紫外光谱和荧光光谱的变化情况,探索了化合物的微观结构与其光学性能之间的某些关系,结果表明溶剂极性对该类化合物吸收光谱的影响不明显,但对化合物的 Stokes 位移、荧光强度以及荧光量子效率的影响都较大,中氮茛化合物分子的荧光特性首先取决于它自身的分子结构,特别是各种能增强系间穿越过程的取代基的存在,而外界因素,如介质、温度、压力、浓度、酸度等对试剂荧光特性也有很大影响。

[ 关键词 ] 中氮茛, 荧光光谱, 溶剂效应

[ 中图分类号 ] O621.16, [ 文献标识码 ] A, [ 文章编号 ] 1001-4616( 2005 )01-0058-04

## Solvent affection on the Fluorescence properties of Indolizines

Shen Zhuying<sup>1 2</sup>, Chen Wei<sup>1</sup>, Shen Yongmiao<sup>1 3</sup>, Du Jiangyan<sup>1</sup>,  
Wang Bingxiang<sup>1 2</sup>, Shen Jian<sup>1 2 3</sup>, Hu Hongwen<sup>3</sup>

( 1. School of Chemistry and Environment Science, Nanjing Normal University, 210097, Nanjing, China )

( 2. Jiangsu Research Center of Biomedical Functional Materials Engineering, 210097, Nanjing, China )

( 3. College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, 210093, Nanjing, China )

**Abstract** A series of indolizines are synthesized. Their photophysical properties are compared in different solvent by investigating their UV-Vis absorption spectra of the compounds. The relationship was found between the indolines' microcosmic structure and their corresponding optical properties. The results show that the effects of solvent polarity on Stokes shift, fluorescence of intensity and fluorescence quantum yield are more evident than absorption spectra, and that the fluorescence properties of indolizines are mainly determined by the chemical structure, however, the effects of the external factors such as solvent, temperature, pressure need taking into consideration too.

**Key words** indolizines, fluorescent spectra, solvent effect

## 0 引言

生物化学、临床医学、药物化学、环境科学等学科的发展促进了荧光化学传感器的研究与发展<sup>[1]</sup>. 研究有机化合物分子结构与荧光性质的关系有助于我们更好地对有机荧光化合物分子进行结构修饰和性质认识,而阐述和研究荧光物质在不同介质中的光谱特性和溶剂效应的影响,对于使用荧光物质具有重要的现实意义. 溶剂效应可划分为两种类型:一般溶剂效应( General solvent effects )和特殊溶剂效应( Special solvent effects ). 前者是由溶剂的物理性质引起的,是所有溶剂分子对荧光物质的共同影响的结果,一般以溶剂的折射指数(  $n$  )和溶剂的介电常数(  $\epsilon$  )为考察依据<sup>[2,3]</sup>,而后者是由荧光物质与溶剂分子之间的化学作用所产生的,不仅和溶剂的性质有关,而且和溶质分子结构、取代基等有密切关系,如氢键作用、质子转

收稿日期: 2004-09-10.

基金项目: 江苏省教育厅自然科学基金( 04KJD150103 )和南京师范大学学生科学基金资助项目( 2004XK011 ).

作者简介: 沈珠英,女,1980—,硕士研究生,主要从事物理化学的学习与研究, E-mail: njshenxhuying@163.com

通讯联系人: 王炳祥,1964—,副教授,主要从事有机化学的教学与研究, E-mail: wangbingxiang@njnu.edu.cn

移作用等<sup>[4,5]</sup>。

中氮茚是一类重要的含氮桥杂环化合物。随着近年来大量新的中氮茚化合物的合成和在药物、光电材料等方面应用开发的不断深入,对该类化合物荧光性能的研究也逐渐引起人们的重视<sup>[6]</sup>。我们合成了7个不同取代的中氮茚化合物,利用UV吸收光谱和荧光光谱,比较了它们在不同有机溶剂中紫外光谱和荧光光谱的变化情况,探索了化合物的微观结构与其光学性能之间的某些关系。

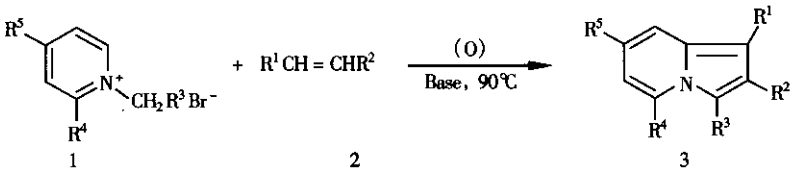
1 实验部分

1.1 仪器和试剂

熔点用显微熔点测定仪测定,温度未作校正;核磁共振用Bruker公司AN-400型仪测定,CDCl<sub>3</sub>为溶剂,TMS为内标;红外光谱用Nicolet Nexus 670型仪测定,KBr压片;紫外光谱用Varian公司的Cary50紫外可见光谱仪;荧光光谱用Varian公司Cary Eclipse荧光光谱仪。相对荧光量子效率测量以硫酸奎宁为标准物,参考文献[7]测量。

吡啶鎓盐(1)参考文献[11]合成;所用溶剂无水乙醇、二氯甲烷、甲苯和环己烷,均为市售分析纯试剂,使用前经过干燥、重新精馏,经荧光检测无干扰后使用。

1.2 合成路线



1.3 合成通法

在100 mL的三颈瓶中加入5 mmol 吡啶鎓盐(1)、5 mmol 化合物(2)、40 mmol 活性MnO<sub>2</sub>、10 mmolEt<sub>3</sub>N和40 mL 甲苯,在90℃油浴中搅拌加热3~4 h(薄层色谱跟踪反应终点),反应结束后,冷却,将反应混合物过滤,5 mL的丙酮洗涤,合并滤液,减压蒸去溶剂,得化合物(3)粗品,经硅胶柱层析,展开剂为:

$V_{\text{石油醚}}:V_{\text{乙酸乙酯}}=4:1$ ,

得化合物(3)纯品。所合成化合物的熔点和光谱数据与参考文献相符(见表1)。

表1 化合物 3a~3g 的实验数据

Compound	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	m. p. /℃	m. p. /℃( lit )
3a	CN	H	H	H	H	51 ~ 52	52 ~ 53 <sup>[8]</sup>
3b	CN	H	H	H	CH <sub>3</sub>	83 ~ 85	
3c	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	CO <sub>2</sub> Et	H	H	123 ~ 124	123 ~ 125 <sup>[7]</sup>
3d	CO <sub>2</sub> Et	CO <sub>2</sub> Et	H	CH <sub>3</sub>	H	51 ~ 52	51 ~ 52 <sup>[7]</sup>
3e	CO <sub>2</sub> Et	H	CN	CH <sub>3</sub>	H	106 ~ 108	106 ~ 108 <sup>[8]</sup>
3f	COPh	H	CO <sub>2</sub> Et	H	H	111 ~ 112	110 ~ 111 <sup>[11]</sup>
3g	CN	H	COPh	CH <sub>3</sub>	H	160 ~ 161	161 ~ 162 <sup>[8]</sup>

3b: <sup>1</sup>H NMR( CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ 2.41( s, 3H ), 6.58 ~ 6.63( m, 1H ), 6.96 ~ 7.20( m, 2H ), 7.43( s, 1H ), 7.90 ~ 7.96( m, 1H ); IR ( KBr) ν 2 199, 1 410 cm<sup>-1</sup>; Anal. Calcd for C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>: C 76.92, H 5.13, N 17.95; found C 76.70, H 4.92, N 17.89.

1.4 样品溶液的配制

称取一定量的固体化合物,选取极性不同的无水乙醇、二氯甲烷、甲苯和环己烷四种溶剂(见表2),分别配制成2 × 10<sup>-7</sup> g/mL浓度的溶液,待测。

2 结果与讨论

我们已经研究了一系列中氮茚化合物在乙醇中的紫外和荧光光谱<sup>[7,8]</sup>,为进一步研究它们在不同溶剂中的光学行为,我们分别选择了无水乙醇、二氯甲烷、甲苯和环己烷四种溶剂进行比较实验。对不同取代的中氮茚化合物(3a~3g)在上述四种溶剂中的紫外光谱研究发现:上述化合物在200~400 nm范围内,都有2个或3个较强的π→π\*电子跃迁紫外吸收峰,只是在甲苯溶剂中化合物在200~285 nm范围内的吸

万方数据

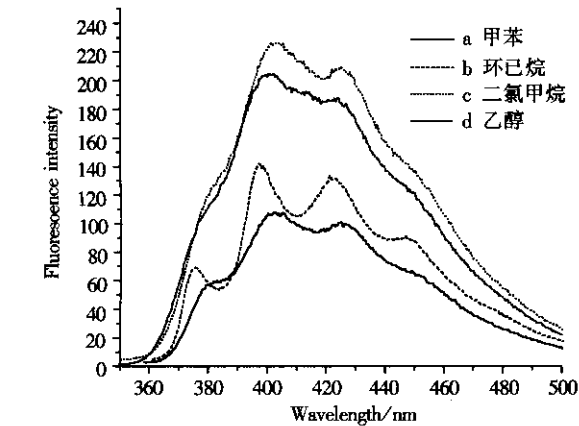


图 1 化合物 3a 在不同溶剂中的荧光光谱

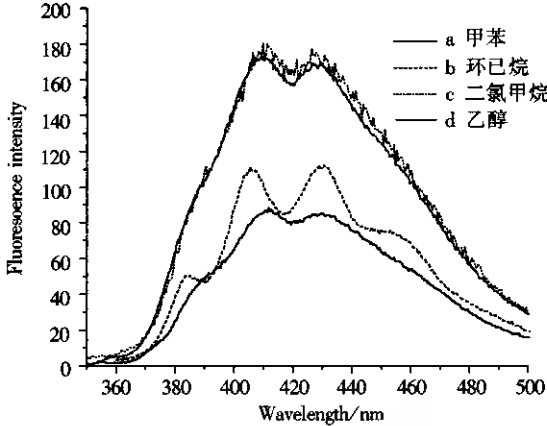


图 2 化合物 3b 在不同溶剂中的荧光光谱

收峰被溶剂峰掩盖了,其最大吸收波长在 300 ~ 370 nm 范围内 (见表 2). 同一化合物在 4 种不同溶剂中的最大吸收波长变化不大. 从荧光光谱实验结果我们发现:化合物( 3a 3b 3c 3d , 3e ) 在四种溶剂中均具有良好的荧光特性,最大发射波长在 375 ~ 430 nm 范围内,说明这些化合物从第一激发单重态(  $S_1$  ) 态向第一激发三重态(  $T_1$  )态的系间穿越( ISC )较慢. 而化合物( 3f 3g )在 4 种溶剂中的荧光发射都十分弱,因为这两个化合物( 3f 3g )分子结构中含有一COPh 具有类似于二苯甲酮的结构. 这些芳酮类化合物从  $S_1 - T_1$  的系间穿越( ISC )都很快,而且系间穿越的量子效率接近 1,因而荧光很弱. 实验结果说明该类荧光化合物在每一种不同溶剂中的荧光光谱变化规律主要由分子结构本身决定,上述结果与文献 [ 9 ]中报道的苯系和蒽系化合物上不同取代基对其荧光性质的影响有相类似的结论. 从化合物( 3a 3b 3c 3d 3e )在不同溶剂中的荧光光谱可以看出(如图 1 2),溶剂效应对其荧光强度的影响很大,但是不同化合物的变化规律并不相同,在环己烷中化合物的荧光谱线的精细结构峰比较明显,而随着溶剂的极性增大,精细结构峰数目减少. 溶剂效应对该系列化合物的荧光量子效率也有明显的影响,但每一个不同化合物的变化规律不一样(见表 2).

一般溶剂效应对荧光光谱的影响可用 Lippert 方程描述<sup>[ 10 ]</sup>

$$h\nu_{\text{abs}} - h\nu_{\text{em}} = \frac{2(\mu_e - \mu_g)^2}{4\pi\epsilon_0\alpha^3}\Delta f + \text{const}$$
$$\Delta f = \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}$$

上述公式中  $h$  为普朗克常数  $c$  为光速  $\nu_{\text{abs}}$  与  $\nu_{\text{em}}$  分别对应着光谱图中的最大吸收和发射波数,  $(\nu_{\text{abs}} - \nu_{\text{em}})$  为 Stoke 's 位移  $\mu_e$  和  $\mu_g$  分别为荧光物质的激发态和基态偶极矩  $\epsilon_0$  为真空介电常数  $\alpha$  为溶液中溶质分子所占体积球的半径  $\epsilon$  为溶剂的介电常数  $n$  为溶剂的折射率.

化合物( 3a 3b 3c 3d 3e ) 分别在四种溶剂中的 Stoke 's 位移和溶剂的定向极化率(  $\Delta f$  ) 以及其它参数值列于表 3. 以溶剂的定向极化率(  $\Delta f$  ) 为横

表 2 化合物( 3a ~ 3g )的紫外光谱和荧光光谱数据

		环己烷	甲苯	二氯甲烷	乙醇
3a	$\lambda_{\text{abs}}$	341.2	338.4	330.43	329.1
	$\lambda_{\text{em}}$	397.1	402.3	403.2	400.6
	$\phi$	0.77	0.51	0.85	0.52
3b	$\lambda_{\text{abs}}$	340.1	333.8	327	323
	$\lambda_{\text{em}}$	406.7	411.8	427.5	429.4
	$\phi$	0.57	0.39	0.80	0.63
3c	$\lambda_{\text{abs}}$	331	331.6	330.4	328.56
	$\lambda_{\text{em}}$	375.1	380	382.3	376
	$\phi$	0.70	0.54	0.58	0.44
3d	$\lambda_{\text{abs}}$	342.3	340	337.7	329
	$\lambda_{\text{em}}$	396.8	401.1	397.7	396.2
	$\phi$	0.85	0.56	0.63	0.56
3e	$\lambda_{\text{abs}}$	318.7	323.8	325.9	319.1
	$\lambda_{\text{em}}$	374.6	380.3	377.8	373.5
	$\phi$	0.42	0.34	0.56	0.76
3f	$\lambda_{\text{abs}}$	333.9	336.7	330.8	348.8
	$\lambda_{\text{em}}$	427.9			
	$\phi$	0.05			
3g	$\lambda_{\text{abs}}$	358.1	362.6	369.7	366.8
	$\lambda_{\text{em}}$	429.1			
	$\phi$	0.26			

表 3 溶剂物理、化学参数与化合物( 3a 3b 3c 3d 3e ) 的 Stoke 's 位移/ $\text{cm}^{-1}$

溶剂	环己烷	甲苯	二氯甲烷	乙醇
$\epsilon(20^\circ\text{C})$	2.052	2.240	9.100	25.700
$n_D^{20}$	1.426 0	1.493 2	1.424 0	1.359 5
$\Delta f$	0.002 15	0.001 03	0.218 58	0.290 76
( 3a ) $\nu_{\text{abs}} - \nu_{\text{em}}$	4 125.75	4 693.75	5 462.01	5 423.35
( 3b ) $\nu_{\text{abs}} - \nu_{\text{em}}$	6 179.71	6 688.71	7 189.22	7 591.14
( 3c ) $\nu_{\text{abs}} - \nu_{\text{em}}$	3 551.93	3 841.03	4 108.88	3 840.1
( 3d ) $\nu_{\text{abs}} - \nu_{\text{em}}$	4 012.52	4 480.33	4 467.5	5 155.36
( 3e ) $\nu_{\text{abs}} - \nu_{\text{em}}$	4 682.33	4 588.23	4 215.22	4 564.37

坐标,化合物(3a,3b,3c,3d,3e)的 Stoke's 位移为纵坐标作图得到良好的线性关系(例如化合物(3a,3b)的 Stoke's 位移与  $\Delta f$  值的关系图分别见图3,4),说明中氮茇化合物的 Stoke's 位移受溶剂极性影响较大,从而为估计该类化合物在不同溶剂中的 Stoke's 位移提供了一定的实验基础。

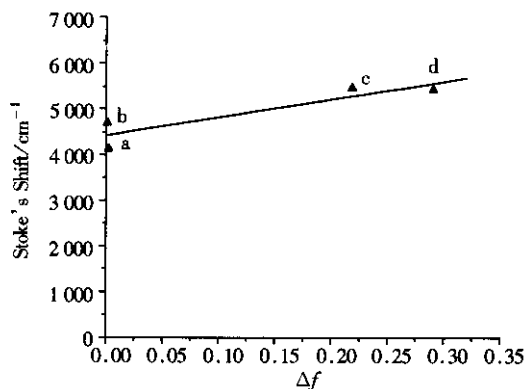


图3 化合物3a的 Stoke's 位移与  $\Delta f$  值的关系

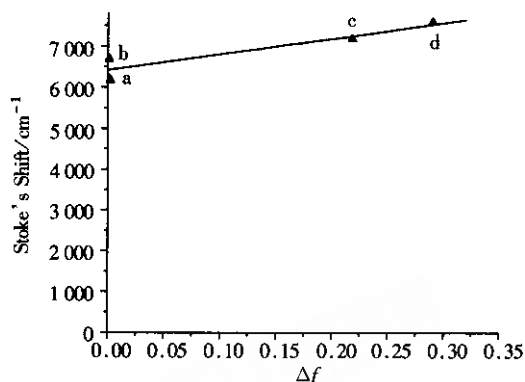


图4 化合物3b的 Stoke's 位移与  $\Delta f$  值的关系

### 3 结论

实验结果说明溶剂效应对该类化合物紫外光谱的影响不明显,但对化合物的 Stoke's 位移、荧光强度以及荧光量子效率的影响都较大,通过对一系列中氮茇化合物在不同溶剂中紫外光谱和荧光光谱的比较,说明中氮茇化合物分子的荧光特性首先取决于它自身的分子结构,特别是各种能增强系间穿越过程的取代基的存在,而外界因素,如介质、温度、压力、浓度、酸度等对试剂荧光特性也有很大影响。

### [ 参考文献 ]

- [1] Grieser F, Drummond C J. The Physicochemical properties of self-assembled surfactant aggregates as determined by some molecular spectroscopic probe techniques[J]. J Phys Chem, 1988, 92(3): 5580-5581.
- [2] Kohler G J. Solvent Effects on the Fluorescence Properties of Anilines[J]. J Photochem, 1987, 38(2): 217-238.
- [3] Wells C F, Salam M A. The Effect of pH on the Kinetics of the Reaction of Iron(II) with Hydrogen Peroxide in Perchlorate Media[J]. J Chem Soc A, 1968(1): 24-33.
- [4] Birk J B. Photophysics of Aromatic molecules[M]. New York: Wiley Interscience Press, 1970.
- [5] Cundall R B, Jones M W. Photochemistry(2)[M]. London: The Royal Society of Chemistry Press, 1981. 124-129.
- [6] Vlexandru A, Druta I, Andrei M, et al. Photophysics of some indolizines, derivatives from bipyridyl, in various media[J]. J Lumin, 1999, 82(2): 155-162.
- [7] 沈永森,顾晓天,冯玉英,等. 中氮茇羧酸酯的合成和光学性能研究[J]. 南京师大学报(自然科学版), 2003, 26(4): 65-68.
- [8] 王炳祥,沈永森,沈健,等. 中氮茇腈类化合物的合成及其荧光性能的研究[J]. 化学学报, 2004, 62(17): 1649-1652.
- [9] Ates S, Yildiz Y. Determination of the absolute quantum efficiency of the luminescence of crystalline anthracene and of meso-dimeso derivatives using photoacoustic spectroscopy[J]. J Chem Soc Faraday Trans I, 1983, 79(3): 2857-2861.
- [10] Frederik C K, Holger S. An exceptional red shift of emission maxima upon fluorine substitution[J]. J Org Chem, 2002, 67(5): 7185-7192.
- [11] 王炳祥,胡家欣,胡跃飞,等. 由吡啶叶立德和 Mannich 反应一步合成 1-酰基中氮茇衍生物[J]. 高等学校化学学报, 1999, 20(3): 418-420.

[ 责任编辑: 孙德泉 ]