

一种含有咔唑基团的荧光化合物光学性能研究

张帮翠¹, 陈艳琴¹, 窦思虎¹, 苟高章², 杨艳华^{1*}, 李福敏³, 邵林⁴

(1. 昆明学院 化学化工学院, 云南 昆明 650214;

2. 红河学院 化学与资源工程学院, 云南 红河 661100;

3. 大理州食品检验检测院 理化检验中心, 云南 大理 671000;

4. 大理州食品检验检测院 色谱分析中心, 云南 大理 671000)

摘要: 为探究荧光化合物对 pH 的敏感性, 采用一锅法将硝基还原成氨基, 然后发生取代反应, 引入酰胺键, 并在咔唑部分引入苯萘基团, 制备具有不对称结构的咔唑基荧光化合物, 对合成的化合物进行核磁共振表征和光学性能测试. 结果表明, 具有酰胺键结构的咔唑基化合物具备一定的酸碱敏感度和聚集态诱导发射性能, 并通过高斯密度泛函理论计算对实验结果进行了解释.

关键词: 咔唑基荧光化合物; 光学性能; 酸碱敏感度; 理论计算

中图分类号: O631.5 **文献标志码:** A **文章编号:** 1674 - 5639 (2022) 06 - 0054 - 06

DOI: 10.14091/j.cnki.kmxyxb.2022.06.010

Research on Optical Properties of a Novel Fluorescent Compound Containing Carbazole Group

ZHANG Bangcui¹, CHEN Yanqin¹, DOU Sihu¹, GOU Gaozhang², YANG Yanhua^{1*}, LI Fumin³, SHAO Lin⁴

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Kunming University, Kunming, Yunnan, China 650214;

2. School of Chemistry and Resources Engineering, Honghe University, Honghe, Yunnan, China 661100;

3. Physical and Chemical Inspection Center, Dali Institute for Food Control, Dali, Yunnan, China 671000;

4. Chromatographic Analysis Center, Dali Institute for Food Control, Dali, Yunnan, China 671000)

Abstract: In order to explore the sensitivity of fluorescent compounds to pH, nitro group was reduced to amino group by one pot method, and then amide bond were formed by substitution reaction and phenyl naphthalene group was introduced into the carbazole unit to prepare carbazole-based fluorescent compound with asymmetric structure. The synthesized compounds were characterized by NMR and optical properties. The results showed that carbazole-based fluorescent compound with amide bond structure have certain acid-base sensitivity and aggregation induced emission properties, and the experimental results are explained by Gaussian density functional theory.

Key words: carbazole-based fluorescent compound; optical properties; acid-base sensitivity; theoretical calculation

通过特异性识别基团受体与目标分子结合, 获得荧光信号变化的化学荧光传感器, 是化学学科分子研究的热点方向之一. 含有碳氮双键基团、二甲胺基团、吡啶基团、喹诺酮基团和吡啶基团的有

收稿日期: 2022 - 05 - 03

基金项目: 云南省化学一流本科专业建设项目; 云南省科技厅基础研究专项青年项目 (202101AU070060); 云南省大学生创新创业训练计划项目 (202111393026); 昆明学院引进人才科研项目 (YJL2008); 2022 年昆明学院课程思政示范课建设项目“中学化学教材分析与教学设计研究”; 昆明学院化学化工学院课程思政示范课建设项目“无机化学实验、材料化学研究”.

作者简介: 张帮翠 (2000—), 女, 云南文山山人, 2019 级本科生, 主要从事光电功能材料研究.

*通信作者: 杨艳华 (1989—), 男, 云南昆明人, 副教授, 博士, 主要从事光电功能材料研究, E-mail: yh_yangkmu@126.com.

机化合物中, N 和 S 原子上具有孤对电子, 对氢离子进行特异性识别, 可作为 pH 探针^[1-3]. 而酰胺键上的 N 和 O 原子都含有孤对电子, 也可作为氢离子识别位点. 为了探究含有酰胺键基团化合物作为 pH 探针的可行性, 本文设计了一种具有咪唑基团的荧光化合物, 其中咪唑基团具有优异的空穴传输能力和刚性平面结构, 在分子结构中通常用作电子供体. 咪唑衍生物具备较高的荧光发射强度, 可用于合成光学传感材料^[4]. 在咪唑基团的 3 号位引入苯基基团, 以增加分子的空间位阻, 进一步改善发光性能.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

所有有机化合物均购于上海麦克林生化科技有

限公司; 实验合成用有机试剂均购于南京化学试剂股份有限公司, 均为分析纯; 测试光谱用试剂购于上海麦克林生化科技有限公司, 均为光谱纯; 超纯水由实验室普利菲尔超纯水机制备.

采用 Bruker Avance II-400 型核磁共振仪在 25 °C 下测试有机化合物的¹H NMR 和¹³C NMR; RY-1G 熔点仪测试有机化合物熔点; 安捷伦 Carry Eclipse 型荧光分光光度计测试荧光发射光谱; 岛津 UV-2450 型紫外-可见分光光度计测试紫外-可见光谱; 安捷伦 Cary 640 FTIR 型傅立叶变换红外光谱仪测试红外光谱.

1.2 实验步骤

实验合成路线如图 1 所示, 其中化合物 **A1** 根据文献 [5] 合成, 合成过程不再赘述.

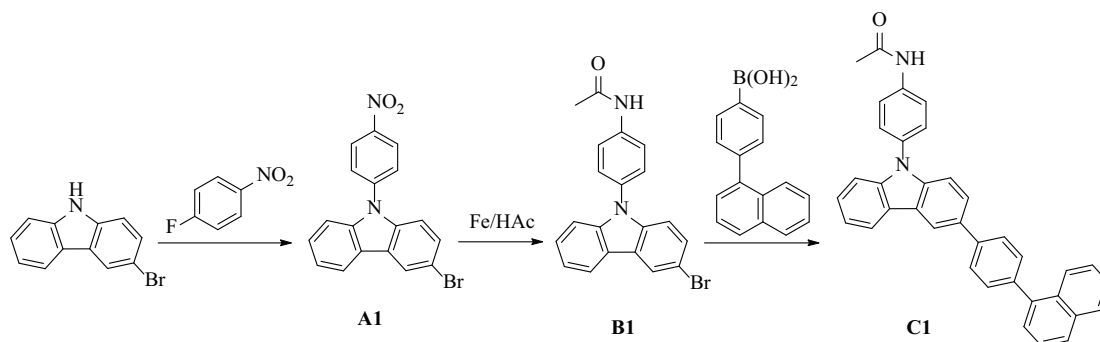


图 1 化合物 C1 的合成路线

1.2.1 化合物 B1 的合成

N_2 保护下, 在 100 mL 的三口烧瓶中依次加入化合物 **A1** (2.046 g, 5.57 mmol)、铁粉 (0.924 g, 16.5 mmol) 和冰醋酸 (60 mL), 加热至 100 °C 搅拌 30 h. 冷却至室温, 氨水中和至 pH 为碱性, 抽滤, 滤液用 CH_2Cl_2 萃取 (3 × 100 mL), 收集有机层. 无水 Na_2SO_4 干燥, 抽滤, 旋干, 加入 CH_2Cl_2 (70 mL) 搅拌, 抽滤, 滤饼用 CH_2Cl_2 冲洗 (3 × 20 mL), 旋干得到化合物 **B1** ($C_{20}H_{15}BrN_2O$). 熔点: 187 °C. ¹H NMR (400 MHz, $DMSO-d_6$, δ): 10.25 (s, 1H, -NH-), 8.51 (d, 1H, $J = 4.0$ Hz, ArH), 8.31 (d, 1H, $J = 8.0$ Hz, ArH), 7.88 (d, 2H, $J = 8.0$ Hz, ArH), 7.56 ~ 7.52 (m, 2H, ArH), 7.48 ~ 7.44 (m, 2H, ArH), 7.35 ~ 7.28 (m, 3H, ArH), 2.11 (s, 3H, -CH₃). ¹³C NMR (101 MHz, $DMSO-d_6$, δ): 169.05, 141.19, 139.56, 139.44, 131.32, 129.04, 127.69, 127.51, 124.96, 123.57, 121.97, 121.56, 120.76, 120.71, 112.36, 112.10, 110.32, 24.56. FT-IR (KBr 压

片, cm^{-1}): 1 670, 1 600, 1 544, 1 266, 571.

1.2.2 化合物 C1 的合成

N_2 保护下, 在 50 mL 的三口烧瓶中依次加入化合物 **B1** (0.6 g, 1.58 mmol)、4-(1-萘基)苯基硼酸 (0.397 g, 1.6 mmol)、Pd (PPh_3)₄ (0.018 3 g, 0.015 8 mmol)、甲苯 (30 mL) 和蒸馏水 (15 mL), 加热至 100 °C 搅拌 8 h. 冷却至室温, 甲苯萃取 (3 × 20 mL), 收集有机层. 无水 Na_2SO_4 干燥, 抽滤, 旋干, 柱层层析法提纯 (淋洗剂: V (乙酸乙酯) : V (石油醚) = 1:2), 得到化合物 **C1** ($C_{36}H_{26}N_2O$). 熔点: 231 °C. ¹H NMR (400 MHz, $DMSO-d_6$, δ): 10.25 (s, 1H, -NH-), 8.70 (d, 1H, $J = 1.6$ Hz, ArH), 8.39 (d, 1H, $J = 8.0$ Hz, ArH), 8.05 (d, 1H, $J = 12.0$ Hz, ArH), 8.00 (t, 4H, $J = 8.0$ Hz, ArH), 7.92 (d, 2H, $J = 8.0$ Hz, ArH), 7.87 (dd, 1H, $J = 2.0$ Hz, 4.0 Hz, ArH), 7.64 ~ 7.52 (m, 8H, ArH), 7.49 ~ 7.45 (m, 2H, ArH), 7.39 (d, 1H, $J = 8.0$ Hz, ArH), 7.35 (q, 1H, $J = 8.0$ Hz,

ArH), 2.14 (s, 3H, -CH₃). ¹³C NMR (101 MHz, DMSO-d₆, δ): 169.04, 141.35, 140.47, 140.43, 139.69, 139.29, 138.74, 133.99, 132.34, 131.79, 131.36, 130.83, 128.90, 128.13, 127.65, 127.36, 127.27, 126.95, 126.89, 126.45, 126.13, 125.78, 125.67, 123.81, 123.26, 121.31, 120.77, 120.56, 119.16, 110.61, 110.25, 24.56. FT-IR (KBr 压片, cm⁻¹): 1 664, 1 600, 1 534, 1 260.

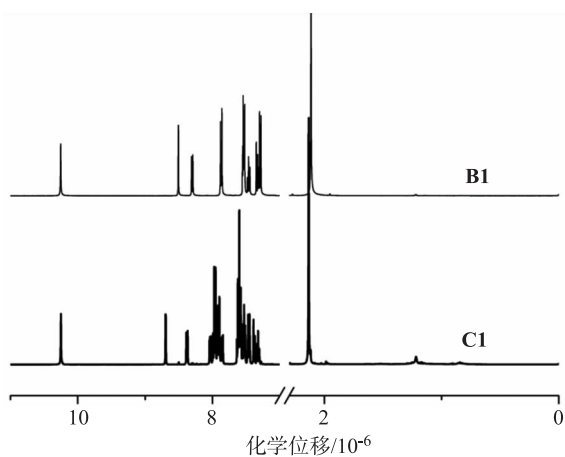
2 结果与讨论

2.1 核磁与红外表征

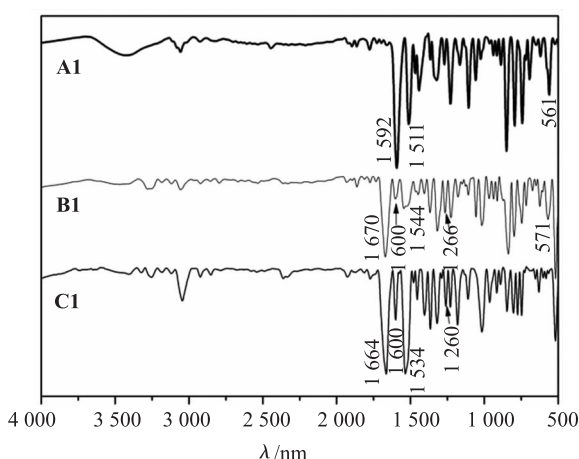
从图 2 (a) 可知, 化合物 **B1** 的 -CH₃ 化学位移 (δ) 为 2.11×10^{-6} , -NH- 的 δ 位于 10.25×10^{-6} , $7 \times 10^{-6} \sim 10 \times 10^{-6}$ 为芳环上氢的化学位移. 经偶联反应生成化合物 **C1** 后, 引入的 4- (1-萘

基) 苯基基团增加了分子中 π 电子的流动性, 产生感应磁场, 影响了分子的各向异性效应, -CH₃ 和芳环处于去屏蔽区, δ 都向低场移动, 其中 -CH₃ 的 δ 为 2.14×10^{-6} .

从图 2 (b) 中可以看出, 化合物 **A1** 中 1 592, 1 511 cm⁻¹ 为 -NO₂ 的伸缩振动、561 cm⁻¹ 为 C-Br 伸缩振动. 形成化合物 **B1** 后, -NO₂ 的伸缩振动消失, 1 670 cm⁻¹ 为 C = O 伸缩振动、1 600 cm⁻¹ 为 N-H 面内弯曲振动、1 544 cm⁻¹ 为 N-H 弯曲和 C-N 伸缩振动叠加、1 266 cm⁻¹ 为 C-N 伸缩振动和 N-H 弯曲叠加、571 cm⁻¹ 为 C-Br 伸缩振动. 经偶联形成的化合物 **C1** 中, C-Br 伸缩振动消失, 1 664 cm⁻¹ 为 C = O 伸缩振动、1 600 cm⁻¹ 为 N-H 面内弯曲振动、1 534 cm⁻¹ 为 N-H 弯曲和 C-N 伸缩振动叠加、1 260 cm⁻¹ 为 C-N 伸缩振动和 N-H 弯曲叠加.



(a) 化合物 **B1** 和 **C1** 的核磁氢谱 (DMSO-d₆)



(b) 化合物 **A1**, **B1** 和 **C1** 的红外光谱

图 2 化合物的核磁氢谱和红外光谱

2.2 紫外-可见光谱和荧光发射光谱研究

测试紫外-可见光谱和荧光发射光谱的试剂分别为 CH₂Cl₂, CH₃CN 和 CH₃OH 等 3 种极性逐渐增加的溶剂, 溶液浓度为 1×10^{-5} mol/L, 测试结果如表 1 所示, 紫外-可见光谱和荧光发射光谱如图 3 所示.

从图 3 (a) 中可知, 化合物 **C1** 在 CH₂Cl₂, CH₃CN 和 CH₃OH 这 3 种溶剂中的紫外-可见光谱峰形变化不大, 最大吸收波长由分子中 S₀-S₁ 电子能级下 π-π* 电子跃迁产生的吸收, 如表 1 所示, 摩尔消光系数的数量级在 10^5 L/(mol·cm)⁻¹, 说明化合物 **C1** 对光的吸收能力较强. 与此同时, 随着溶剂极性的增加, 光谱略微蓝移且吸收强度增加. 化合物 **C1** 含有 N 原子和 O 原子, 具有未配位

的电子对, 存在 n-π* 态, 导致 CH₃CN 和 CH₃OH 等极性分子易于与 N 原子和 O 原子上的孤对电子形成分子间氢键, 增加了 n-π* 态跃迁能垒, 因此, 最大吸收波长发生蓝移.

从图 3 (b) 中可知, 化合物 **C1** 在 CH₂Cl₂, CH₃CN 和 CH₃OH 这 3 种溶剂中的荧光发射光谱形变化不大, 最大发射波长由 π 电子从第一单重激发态的最低振动能级经辐射跃迁至基态所致. 与此同时, 随着溶剂极性的增加, 光谱略微红移且发射强度增加. 这是由于 π 电子离域程度随溶剂极性增加而变大, 导致激发态与基态间的能带宽度变窄, 处于激发态的 π 电子从第一单重激发态的最低振动能级经辐射跃迁至基态时辐射波长变大, 荧光光谱

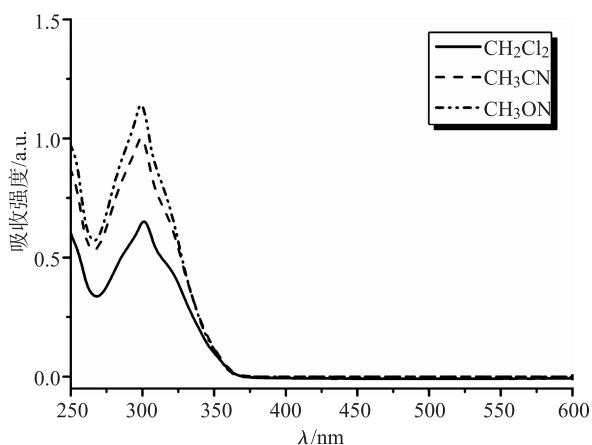
发生红移. 此外, 化合物 **C1** 在溶剂中的 Stokes 位移较大, 说明化合物 **C1** 的乙酰胺基团和 4-(1-萘

基) 苯基基团扰乱了分子 π - π 堆积效应, 导致化合物 **C1** 可能存在聚集态诱导发射效应.

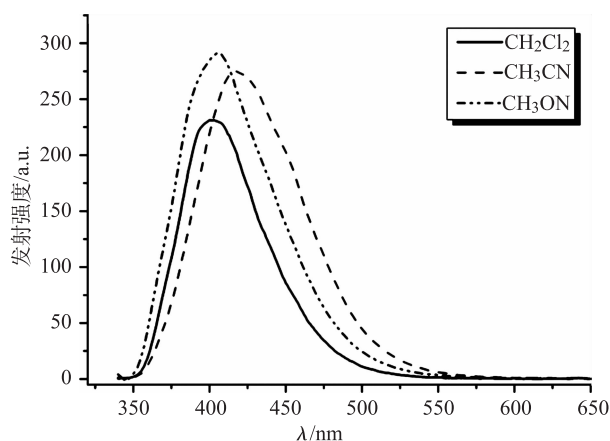
表 1 化合物 **C1** 在不同溶剂中的光谱数据

溶剂	最大吸收波长/nm	吸收强度	摩尔消光系数 ^a /[L · (mol · cm) ⁻¹]	最大发射波长/nm	Stokes 位移 ^b /nm
CH ₂ Cl ₂	301	0.651	65 100	400	99
CH ₃ CN	300	1.002	100 200	416	116
CH ₃ OH	299	1.141	114 100	406	107

注: 摩尔消光系数^a = 吸收强度 / (溶液厚度 × 溶液浓度); 比色皿中溶液长、宽、高分别为 1, 1, 3 cm, 因此溶液厚度为 1 cm²; Stokes 位移^b = 最大发射波长 - 最大吸收波长.



(a) 化合物 **C1** 在不同极性溶剂中的紫外 - 可见光谱



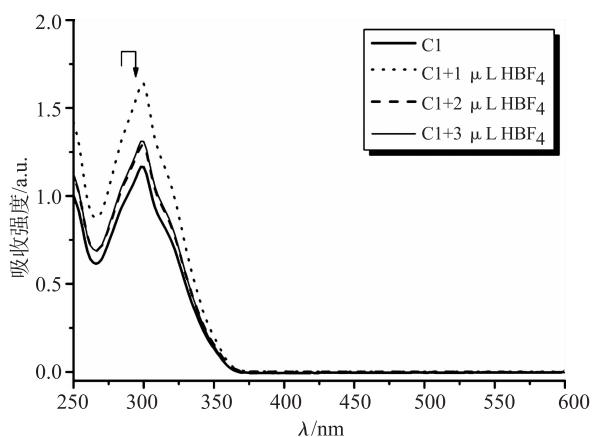
(b) 化合物 **C1** 在不同极性溶剂中的荧光发射光谱 (激发波长为 320 nm)

图 3 化合物 **C1** 在不同溶剂中的紫外 - 可见光谱和荧光发射光谱

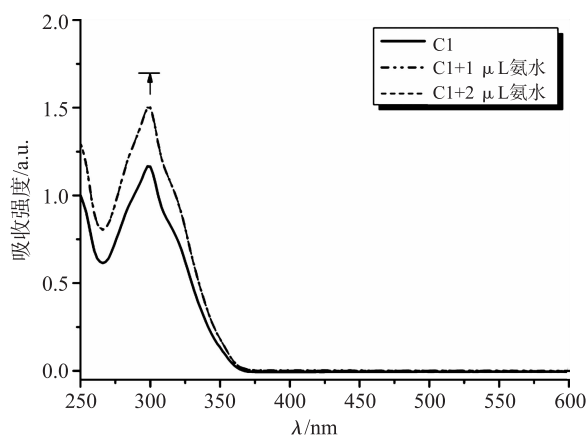
2.3 酸碱性对溶液的光谱影响

由于化合物 **C1** 中的 N 原子和 O 原子具有未配位的电子对, 可与质子结合, 因此使用 HBF₄ 溶液测试其对酸性溶液的敏感性. 此外, 化合物 **C1** 中活泼的酰胺键含有 -NH- 基团, 可使用氨水

溶液测试其对碱性溶液的敏感性. 测试时化合物 **C1** 溶于 CH₃CN 溶液, 浓度为 1 × 10⁻⁵ mol/L, HBF₄ 水溶液和氨水溶液的浓度都为 1 × 10⁻² mol/L (pH 分别为 2 和 12). 测试的紫外 - 可见光谱结果见图 4.



(a) 化合物 **C1** 对酸敏感的紫外 - 可见光谱



(b) 化合物 **C1** 对碱敏感的紫外 - 可见光谱

图 4 化合物 **C1** 对酸、碱敏感的紫外 - 可见光谱

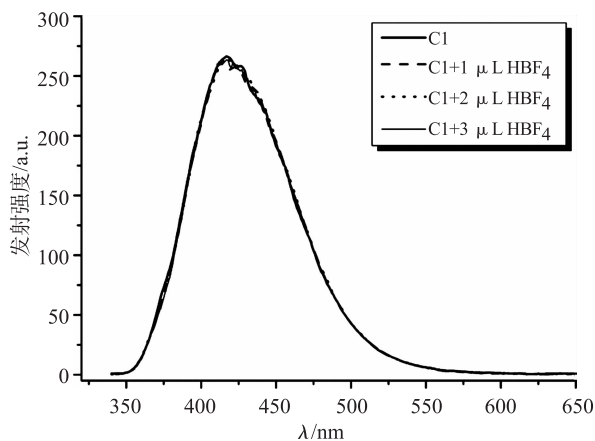
从图 4 (a) 可知, 随着 HBF₄ 的加入, 吸收强度呈现先增强后减弱的变化, 当加入的 HBF₄ 体

积为 3 μL 时, 吸收强度不再发生变化, 且不与化合物 **C1** 的光谱重叠. 然而, 向化合物 **C1** 的

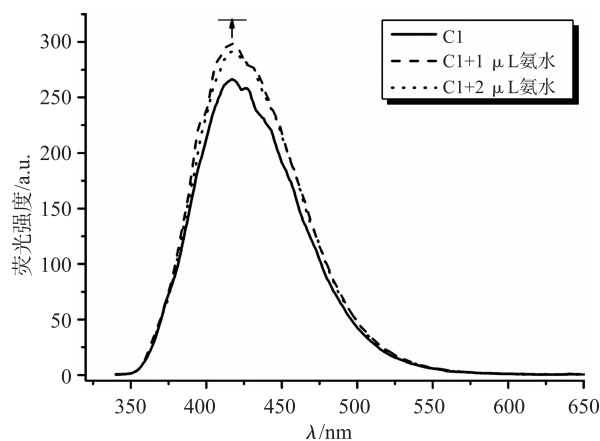
CH₃CN 溶液中加入 1 μL 氨水溶液后, 吸收强度增大, 之后便不再发生改变, 如图 4 (b) 所示. 同时, 无论是加酸还是加碱, 化合物 **C1** 的吸收峰形无明显变化. 以上结果说明, 化合物 **C1** 对酸更敏感.

荧光发射光谱结果如图 5 所示. 从图 5 (a) 可知, 随着 HBF₄ 的加入, 发射强度并无明显变

化, 且与化合物 **C1** 的光谱重叠. 然而, 向化合物 **C1** 的 CH₃CN 溶液中加入 1 μL 氨水溶液后, 发射强度增大, 这是由碱性溶液对化合物 **C1** 产生光诱导电荷转移所致, 随着氨水溶液的增加, 发射强度不再发生改变, 如图 5 (b) 所示. 同时, 无论是加酸还是加碱, 化合物 **C1** 的吸收峰形无明显变化.



(a) 化合物 **C1** 对酸敏感的荧光发射光谱



(b) 化合物 **C1** 对碱敏感的荧光发射光谱

图 5 化合物 **C1** 对酸、碱敏感的荧光发射光谱

2.4 聚集态诱导发光性能

为探究化合物 **C1** 是否具有聚集态诱导发光性能, 采用 CH₃CN/H₂O 混合溶剂控制化合物 **C1** 在溶剂中的溶解和聚集, 浓度为 1×10^{-5} mol/L, 实验结果如图 6 所示. 由于水是不良性溶剂, 当混合溶剂中含水量从 0% (纯 CH₃CN 溶剂) 逐渐增加至 70% 时, 处于激发态的激子通过非辐射跃迁返回基态的途径衰减, 分子内旋转受限, 形成聚集体, 化合物 **C1** 的荧光发射强度先降低再增大, 出现聚集态诱导发射现象^[6], 且发射波长发生红移, 说明形成了分子内电荷转移态. 当混合溶剂中含水量从 70% 逐渐增加至 100% 时, 荧光发射强度下降且红移, 说明含水量继续增加后, 影响了化合物 **C1** 的溶解性, 在混合溶剂中出现沉淀, 降低了化合物 **C1** 的浓度而导致的^[7].

2.5 量子化学计算结果

为了更好地解释化合物 **C1** 的光学特性, 采用 Gaussian 09 程序, PCM-B3LYP/6-31 + G* (在二氯甲烷中) 杂化泛函方法, 对化合物 **C1** 基态时的前线分子轨道 (HOMO: 最高占据分子轨道, LUMO: 最低未占据分子轨道) 以及能量、最优构象和静电势表面进行计算, 结果如图 7 所示.

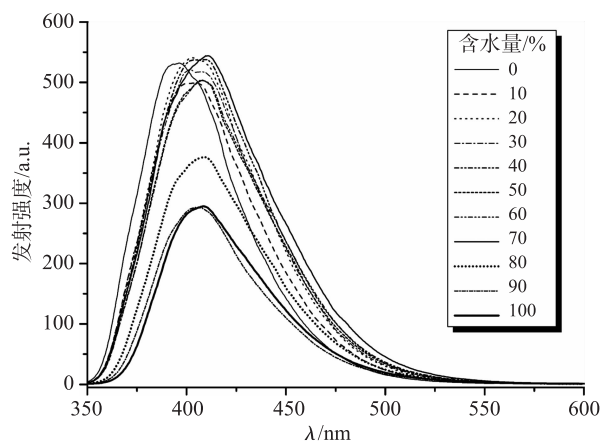


图 6 化合物 **C1** 在 CH₃CN/H₂O 混合溶剂中不同含水量下的荧光发射光谱

从图 7 (a) 可以得出, 化合物 **C1** 的 HOMO 的电荷云密度主要分布于整个分子骨架上, 易产生扭曲的分子内电荷转移 (TICT), 这与聚集态诱导发射测试结果中, 光谱发生红移实验结果一致. 且 HOMO-2 的电荷云密度与 LUMO + 1 最大重叠, 说明位于 HOMO, HOMO-1 和 LUMO-2 的电子可被激发跃迁至 LUMO 和 LUMO + 1 轨道, 且化合物 **C1** 的最大吸收波长 ($\lambda_{\max} = 301$ nm) 来源于 HOMO-2 至 LUMO + 1 轨道的电子跃迁. 从图 7 (b) 可以得出, 负静电势表面 (颜色较深区域) 主要位于电

负性较大的氧原子部分, 说明 $C=O$ 为化合物 **C1** 的吸电子基团, 而 LUMO 的电荷云密度并没有位于此部分, 说明化合物 **C1** 的咪唑基团 (供电子基团) 和苯萘部分 (共轭基团) 的电荷特性比碳基的电荷特性明显, 且在 LUMO + 1 和 LUMO + 2 轨道时才出现明显离域. 从图 7 (c) 可以得出, 咪唑基团与含有酰胺键的苯环和苯萘基团间的二面

角分别为 56.70° 和 38.05° , 苯萘基团中苯环与萘环间的二面角为 56.32° , 说明咪唑基团与苯萘基团和酰胺键部分不在同一平面, 一定程度上限制了 π 电子在整个分子平面的流动性, 易产生扭曲的分子构象, 扰乱分子 π - π 堆积效应, 产生较大的 Stokes 位移, 这与化合物 **C1** 的溶剂效应测试结果一致.

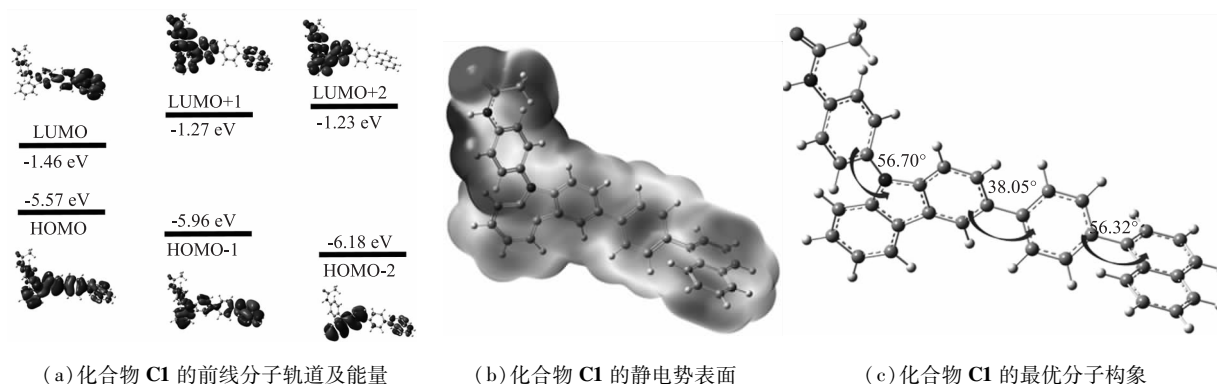


图 7 化合物 **C1** 基态时量子化学计算结果

3 结论

本文合成了一种含酰胺键的咪唑衍生物, 并通过核磁氢谱、碳谱和红外测试进行表征, 进一步研究其溶剂效应, 探究其作为 pH 探针的可能性. 研究表明, 该化合物具有一定的酸碱敏感度和聚集态诱导发射特性, 但仍需进一步进行分子修饰, 以接近实际使用效果. 此外, 本研究可为咪唑有机小分子在离子识别方面的研究提供参考.

[参考文献]

- [1] SONG W, DONG B, LU Y, et al. Developing a novel ratiometric fluorescent probe based on ESIPT for the detection of pH changes in living cells [J]. *Tetrahedron Letters*, 2019, 60 (26): 1696–1701.
- [2] GE Y, LIU A, DONG J, et al. A simple pH fluorescent probe based on new fluorophore indolizine for imaging of living cells [J]. *Sensors and Actuators B (Chemical)*, 2017, 247: 46–52.
- [3] DING G, WANG X, ZHAO W, et al. A portable AIEgen-based organic fluorescence sensor design and its

reusable application in information storage and pH detection [EB/OL]. (2021–07–16) [2022–03–05]. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0040402021004713>.

- [4] TUMMACHOTE J, PUNYAIN W, THANPMSAK S, et al. Colorimetric N-butyl-3, 6-diamidecarbazole-based chemosensors for detection of fluoride and cyanide anions [J]. *Spectrochim Acta A*, 2019, 214: 384–392.
- [5] TAN J, XIONG Y, LIU Y, et al. Novel functional tri-amine monomer containing carbazole structure and preparation method and application thereof; CN105622487 (A) [P]. 2016–06–01.
- [6] SINGH R, GUPTA R, PAITANDI R, et al. Morphological tuning via structural modulations in AIE luminogens with least possible variables and their use in live cell imaging [J]. *Chemical Communications*, 2015, 51 (44): 9125–9128.
- [7] YU Y, YU C, WU Q, et al. Pure E/Z isomers of N-methylpyrrole-benzohydrazide-based BF_2 complexes: remarkable aggregation-, crystallization-induced emission switching properties and application in sensing intracellular pH microenvironment [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 15 (7): 4533–4542.