

苯萘基团修饰的吡啶基二氟硼 化合物光学性能研究*

李学良^{1,2}, 钱 涵^{1,2}, 马金文^{1,2}, 苟高章³, 杨艳华^{1,2**}

(1. 昆明学院 化学化工学院, 云南 昆明 650214;

2. 昆明学院 云南省金属有机分子材料与器件重点实验室(筹), 云南 昆明 650214;

3. 红河学院 化学与资源工程学院, 云南 蒙自 661100)

[摘要] 为探究二氟硼化合物的光学性能, 采用酰胺化反应、Suzuki 偶联反应和配位反应, 制备出一种具有苯萘基团的吡啶基二氟硼化合物, 并对合成的化合物进行核磁和红外表征. 在不同极性有机溶剂和四氢呋喃/水的混合溶剂中的测试结果表明, 合成的化合物具有分子内电荷转移特性和聚集诱导发射性能, 并通过量子化学计算对实验结果进行解释.

[关键词] 二氟硼化合物; 分子内电荷转移; 聚集诱导发射; 量子化学计算

[中图分类号] O626.32; O622.6 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1674-5639(2023)06-0064-06

DOI: 10.14091/j.cnki.kmxyxb.2023.06.009

吡啶基团上的氮原子具有孤对电子, 可与具备空 p 轨道的含硼化合物进行配位反应, 制备荧光化合物^[1]. 含有 N⁻O 配位的吡啶基二氟硼化合物具有较大的摩尔消光系数、高的荧光量子产率和大的 Stokes 位移等特点, 在应力传感器、细胞成像、光动力治疗、pH 荧光传感器、超分子组装和蛋白质标记领域具有潜在应用前景^[2,3]. 与罗丹明类、菁类、香豆素类和喹啉类荧光传感器相比, 可应用于应力响应和细胞成像的二氟硼类荧光传感器不仅分子结构中不带电荷, 避免与溶液中的其他离子产生静电作用影响检测, 而且二氟硼的引入增加了分子刚性, 有效避免了分子的顺反异构和键旋转, 具备良好的光稳定性^[4]. 在前期研究^[5,6]中课题组发现, 在分子结构中引入苯萘基团, 不仅可改善分子的光学特性, 而且还具有荧光离子识别性能, 可应用于荧光探针识别阴离子和金属阳离子, 在离子识别传感器和荧光探针领域具有潜在应用价值. 因此, 为了拓展二氟硼化合物的应用领域, 分子结构与性能间的关系还需进一步深入研究. 本文设计了一种含有苯萘基团的吡啶基二氟硼化合物, 探究其光学性能. 与之前课题研究^[6-8]的二氟硼化合物相比, 该化合物不仅具有合成路线简便、对环境污染小、价格低廉等特点, 而且具有较好的聚集诱导发射行为, 在有机发光二极管、指纹检测等固体发光材料和比率传感器中有潜在应用价值.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

2-氨基吡啶 (99%)、对溴苯甲酰氯 (98%)、4-(1'-萘基) 苯基硼酸 (98%)、Pd(PPh₃)₄

* [收稿日期] 2023-05-05

[作者简介] 李学良, 男, 河北沧州人, 昆明学院在读本科生, 研究方向为光电功能材料.

** [通信作者] 杨艳华, 男, 云南昆明人, 昆明学院副教授, 博士, 研究方向为光电功能材料, E-mail: yh_yangkmu@126.com.

[基金项目] 云南省化学一流本科专业建设项目(无编号); 云南省“兴滇英才支持计划”青年人才专项项目(2X20230278); 云南省科技厅基础研究专项青年项目(202101AU070060); 昆明学院引进人才科研项目(YJL2008); 昆明学院专业学位研究生教学案例库建设项目(202202001); 云南省金属有机分子材料与器件重点实验室(筹)一般项目(YNMOMD2212); 昆明学院化学化工学院“课程思政”示范课项目(无编号).

(99.9%, Pd \geq 8.9%) 和 K₂CO₃ (99%), 均购自上海麦克林生化科技股份有限公司, 有机试剂购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司, 试剂纯度为化学纯。

使用 BrukerAvanceII-400 型核磁共振仪和安捷伦 Cary 640 FTIR 型傅里叶变换红外光谱仪分别测试化合物的核磁共振图谱和红外光谱; 天光新光学 RY-1G 型熔点仪测试化合物熔点; 岛津 UV-2450 型紫外-可见分光光度计和安捷伦 CaryEclipse 型荧光分光光度计分别测试化合物的紫外-可见光谱和荧光发射光谱, 化合物的测试浓度为 1 × 10⁻⁵ mol/L。

1.2 实验步骤

实验合成路线如图 1 所示, 其中, 4-溴-N-(2'-吡啶基)苯甲酰胺根据文献 [9] 合成, 合成过程不再赘述。

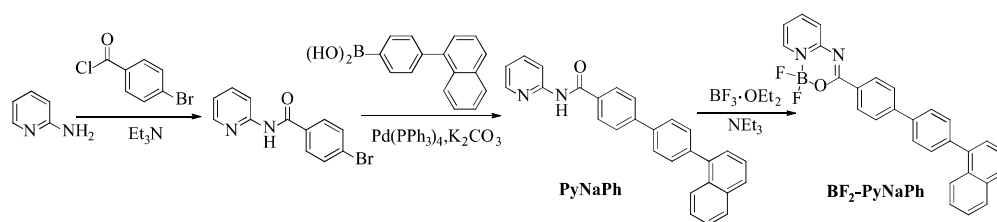


图 1 化合物 BF₂-PyNaPh 的合成路线

1.2.1 化合物 PyNaPh 的合成

氮气保护下, 50 mL 三口烧瓶中依次加入 4-溴-N-(2'-吡啶基)苯甲酰胺 (0.5 g, 1.81 × 10⁻³ mol)、Pd(PPh₃)₄ (0.025 g, 0.022 × 10⁻³ mol)、4-(1'-萘基)苯基硼酸 (0.48 g, 1.94 × 10⁻³ mol)、K₂CO₃ (0.5 g, 3.62 × 10⁻³ mol)、甲苯 (20 mL) 和蒸馏水 (10 mL), 100 °C 下反应 24 h. 冷却至室温, 二氯甲烷萃取 (2 × 20 mL), 收集有机层, 无水硫酸钠干燥 10 h. 抽滤, 用旋转蒸发器旋除有机试剂, 柱层层析法分离提纯 (淋洗剂: 二氯甲烷), 得到 0.35 g 白色化合物 **PyNaPh**, 产率 48.3%, 熔点: 173 °C. ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, δ): 10.86 (s, 1H, -NH-), 8.43 (d, *J* = 4.8 Hz, 1H, ArH), 8.33 (s, 1H, ArH), 8.25 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H, ArH), 8.19 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, ArH), 8.06 ~ 8.03 (m, 2H, ArH), 7.99 ~ 7.85 (m, 9H, ArH), 7.59 ~ 7.53 (m, 2H, ArH), 7.21 (dd, *J* = 5.6 Hz, 1.6 Hz, 1H, ArH). ¹³C-NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆, δ): 166.08, 152.71, 148.44, 143.24, 140.11, 138.60, 138.51, 137.18, 133.83, 133.42, 132.85, 129.27, 129.05, 128.75, 128.05, 127.99, 126.96, 126.89, 126.73, 125.74, 125.40, 120.31, 115.25. FTIR (KBr 压片, cm⁻¹): 3366 (-NH-伸缩振动), 1663 (C=O 伸缩振动), 1529 (N-H 弯曲振动 + C-N 伸缩振动), 1437 (C-N 伸缩振动), 1311 (C-N 伸缩振动 + N-H 弯曲振动)。

1.2.2 化合物 BF₂-PyNaPh 的合成

50 mL 三口烧瓶中依次加入 **PyNaPh** (0.4 g, 1.0 × 10⁻³ mol)、除水二氯甲烷 (20 mL) 和三乙胺 (1.0 mL, 7.2 × 10⁻³ mol), 室温下搅拌 10 min, 加入三氟化硼乙醚溶液 (1.0 mL, 7.9 × 10⁻³ mol) 继续搅拌 24 h. 加入饱和碳酸氢钠溶液萃取 (3 × 30 mL), 收集有机层. 有机层用蒸馏水萃取 (2 × 40 mL), 收集有机层, 无水硫酸钠干燥 10 h. 抽滤, 用旋转蒸发器旋除有机试剂, 柱层层析法分离提纯 (淋洗剂: 二氯甲烷), 得到 0.21 g 淡青色化合物 **BF₂-PyNaPh**, 产率 46.9%, 熔点: 159 °C. ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, δ): 8.61 (d, *J* = 5.2 Hz, 1H, ArH), 8.46 ~ 8.41 (m, 1H, ArH), 8.38 ~ 8.35 (m, 3H, ArH), 8.07 ~ 7.94 (m, 10H, ArH), 7.74 (t, *J* = 8.0 Hz, 2H, ArH), 7.59 ~ 7.53 (m, 2H, ArH). ¹³C-NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆, δ): 153.38, 146.36, 144.71, 140.40, 139.64, 138.25, 137.08, 133.79, 132.87, 130.15, 129.08, 128.77, 128.11, 127.39, 126.99, 125.80, 125.40, 123.87. ¹⁹F NMR (376 MHz, DMSO-*d*₆, δ): -136.34, -136.41. FTIR (KBr 压片, cm⁻¹): 1633 (C=N 伸缩振动), 1484 (B-N 伸缩振动), 1372

(B-O 伸缩振动).

2 结果与讨论

2.1 核磁共振谱与红外吸收光谱

4-N-(2'-吡啶基)苯甲酰胺与4-(1'-萘基)苯基硼酸经 Suzuki 偶联反应合成化合物 **PyNaPh**, 再与三氟化硼乙醚进行配位反应, 得到化合物 **BF₂-PyNaPh**, 其中, 新成键的 B-N 键为配位键, B-O 键为共价键. 核磁氢谱表征发现, 在氘代二甲亚砜试剂中相对化学位移在 10.86×10^{-6} 的 -NH- 化学位移消失. 如图 2 所示, 在化合物 **PyNaPh** 的红外光谱中, -NH- 伸缩振动和 C=O 伸缩振动分别位于 3366 cm^{-1} 和 1663 cm^{-1} 处, C-N 伸缩振动位于 1437 cm^{-1} 处, 而 1529 cm^{-1} 为 N-H 弯曲振动和 C-N 伸缩振动的叠加峰, 1311 cm^{-1} 为 C-N 伸缩振动和 N-H 弯曲振动的叠加峰. 这些振动峰在化合物 **BF₂-PyNaPh** 中都消失, 且新成键的 B-N 伸缩振动和 B-O 伸缩振动分别位于 1484 cm^{-1} 和 1372 cm^{-1} 处, 新成环的 C[∧]N[∧]C[∧]O[∧]B[∧]N 六元环中, C=N 伸缩振动位于 1633 cm^{-1} 处. 以上结果表明, 化合物 **BF₂-PyNaPh** 已被成功合成.

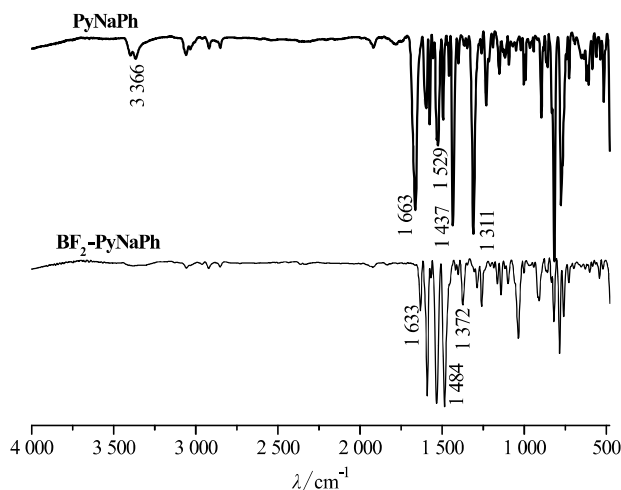


图 2 化合物 **PyNaPh** 和 **BF₂-PyNaPh** 的红外光谱

2.2 紫外-可见吸收光谱与荧光发射光谱

从图 3 中可知, 化合物 **PyNaPh** 有两个主要的吸收峰, 分别位于 226 和 313 nm, 其中, 前者为分子中 N、O 等杂原子含有的未参与成键的电子, 产生的 $n-\pi^*$ 跃迁导致, 后者由分子共轭体系中的 $\pi-\pi^*$ 跃迁引起. 此外, 313 nm 处的最大吸收波长是由分子中 $S_{0,0}-S_{1,0}$ 电子能级下的 $\pi-\pi^*$ 跃迁产生的吸收, 295 nm 处的肩峰是由分子中 $S_{0,0}-S_{1,1}$ 电子能级下的 $\pi-\pi^*$ 跃迁产生的吸收. 当生成配位化合物 **BF₂-PyNaPh** 后, B-N 配位键与 B-O 共价键构成新的六元环, 增加了分子的刚性结构和共轭平面, π 电子离域范围增加的同时, π^* 轨道能级降低, 导致 $\pi-\pi^*$ 跃迁吸收发生明显红移, 吸收峰出现在 354 nm 处, $n-\pi^*$ 跃迁红移至 230 nm. 与此同时, 在 258~276 nm 出现一个新的吸收带, 说明 **BF₂-PyNaPh** 在二氯甲烷中存在一个精细的振动结构. 如图 4 所示, 在二氯甲烷中, 激发波长为 320 nm 的 **PyNaPh** 的荧光发射波长位于 397 nm, **BF₂-PyNaPh** 的发射波长红移至 456 nm. 这是由于 **BF₂-PyNaPh** 的激发态电子发生重排, 激发态偶极矩比基态大, 二氯甲烷对激发态的稳定性作用比基态更大, 当 π 电子从稳定的激发态跃迁回基态时, 发生红移^[10].

如图 5 所示 (激发波长 301 nm), 随着正己烷、甲苯、二氯甲烷、二甲基甲酰胺和二甲基乙酰胺等有机溶剂极性的增加, 最大发射波长依次出现在 379、388、409、413 和 417 nm 处, 表明溶剂极性的增加减小了激发态与基态间的能垒, 当激发态的 π 电子从第 1 激发单重态的最低能级辐射跃迁返回基态时, 能量减小, 导致发射波长红移. 该现象说明, 化合物 **BF₂-PyNaPh** 中存在分子内电荷跃迁过程, 在比率传感器中具有潜在应用价值.

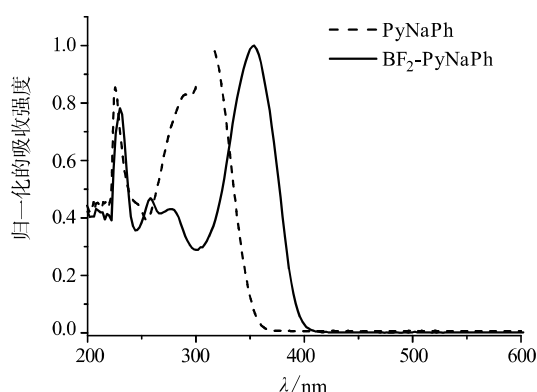


图3 化合物 PyNaPh 和 $\text{BF}_2\text{-PyNaPh}$ 在二氯甲烷中的紫外-可见光谱

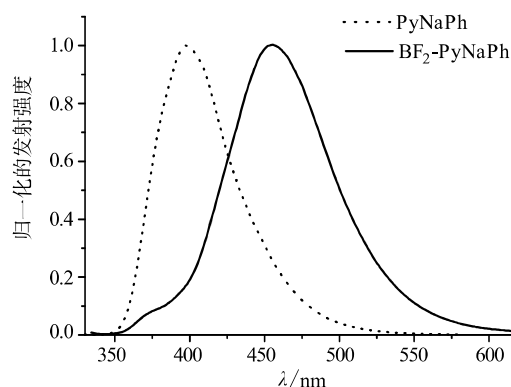


图4 化合物 PyNaPh 和 $\text{BF}_2\text{-PyNaPh}$ 在二氯甲烷中的荧光发射光谱

2.3 聚集诱导发射研究

为了进一步探究化合物 $\text{BF}_2\text{-PyNaPh}$ 的光学性能, 采用四氢呋喃/水的混合溶剂测试其聚集诱导发射特性, 实验结果如图 6 所示 (激发波长 301 nm). 水不仅是大极性溶剂, 也是不良溶剂. 当混合溶剂中的含水量 (f_w) 逐渐增加时, 溶解在溶剂中的分子逐渐聚集在一起, 并形成聚集体, 限制了分子内旋转引起的辐射弛豫, 发射波长逐渐红移, 且发射强度逐渐增加. 如图 7 所示, 当 f_w 增加到 50% 时, 发射强度最大, 显示出典型的聚集诱导发射特性. 当 f_w 超过 50% 时, 聚集体的形成加速, 产生聚集体或微晶结构的数量迅速增多, 发射强度下降^[11].

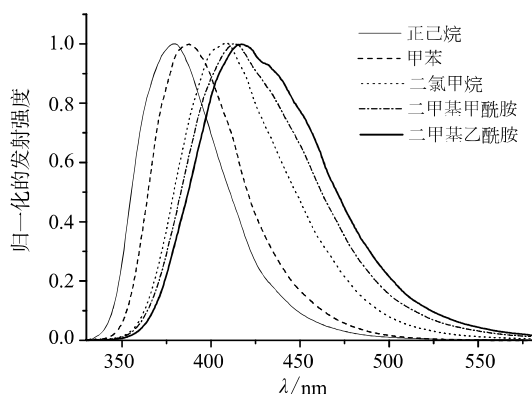


图5 化合物 $\text{BF}_2\text{-PyNaPh}$ 在不同极性溶剂中的荧光发射光谱

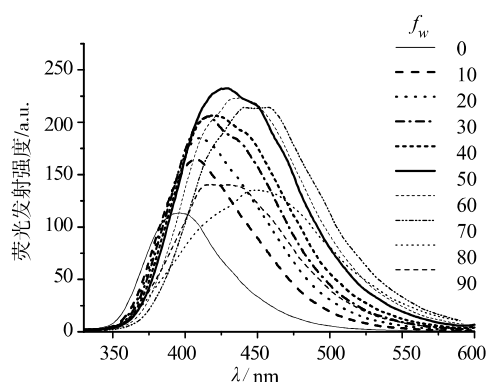


图6 化合物 $\text{BF}_2\text{-PyNaPh}$ 在含水量不同的四氢呋喃/水混合溶剂中的荧光发射光谱

2.4 量子化学计算结果

为了更好的解释化合物 $\text{BF}_2\text{-PyNaPh}$ 的光学性能, 采用 Gaussian 09 程序中的 PCM-B3LYP/6-31+G* (在二氯甲烷中) 杂化泛函方法, 对基态和激发态的前线分子轨道 (HOMO: 电子最高占据分子轨道, LUMO: 电子最低未占据分子轨道) 能级和最优构象进行计算, 结果如图 8 所示.

从图 8 (a) 中可以看出, 无论是基态还是激发态, HOMO 能级的电子云密度主要分布于 4-(1'-萘基) 苯基部分, 而 LUMO 能级的电子云密度主要分布于二氟硼核部分, 如此分离的电荷密度分布有利于分子内电荷跃迁的形成, 这与 $\text{BF}_2\text{-PyNaPh}$ 在不同极性有机溶剂中的荧光发射光谱测试结果一致. 此外, 激发态时 HOMO-1 能级与 LUMO+1 能级的电子云密度都贯穿于整个分子平面, 重叠区域最多, 且 HOMO 能级与 LUMO 能级间的能垒变小, 表明激发态更有利于电荷跃迁的产生. 从图 8 (b) 中可以看出, 基态时, 4-(1'-萘基) 苯基部分中萘基与苯基间的二面角为 59.80° 、4-(1'-萘基) 苯基部分的苯基与桥链苯基间的二面角为 38.45° 、桥链苯基与二氟硼核平面间的二面角为 3.88° , 构型非共面. 而激发态时的二面角分

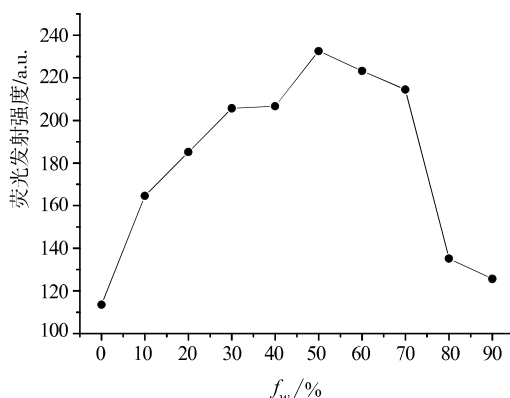
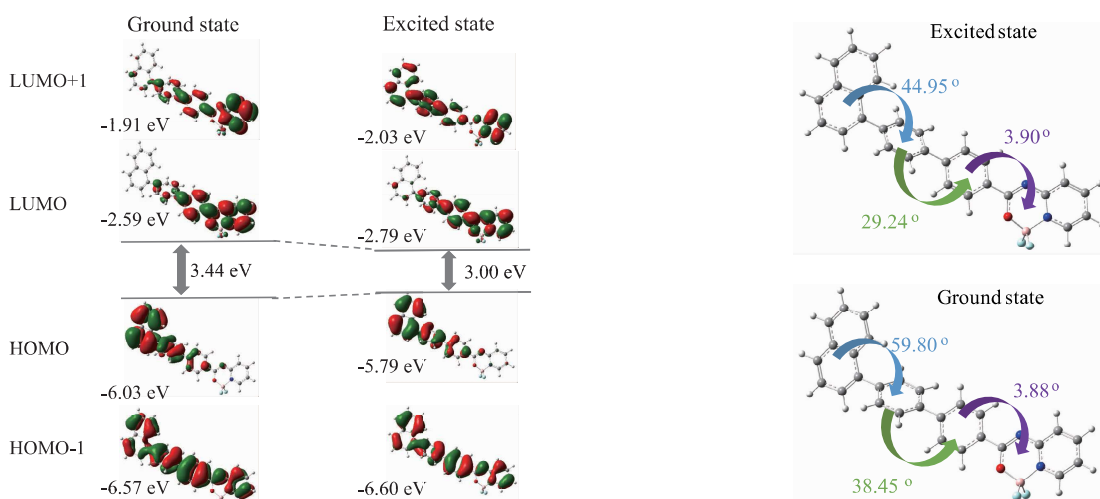


图 7 化合物 $\text{BF}_2\text{-PyNaPh}$ 在含水量不同的四氢呋喃/水混合溶剂中的荧光强度

别为 44.95° 、 29.24° 和 3.90° ，说明激发态的构型更加扭曲。扭曲的分子构型不仅有利于 AIE 行为的产生，而且可有效的阻碍分子间的紧密堆积，削弱固态时的 $\pi-\pi$ 相互作用，在固体发光器件中具有潜在应用价值。



(a) 化合物 $\text{BF}_2\text{-PyNaPh}$ 在基态和激发态时的前线分子轨道及能级 (b) 化合物 $\text{BF}_2\text{-PyNaPh}$ 在基态和激发态时的最优分子构象

图 8 化合物 $\text{BF}_2\text{-PyNaPh}$ 在基态和激发态时的量子化学计算结果

3 结论

本文合成了一种含有 4-(1'-萘基)苯基部分的吡啶基二氟硼化合物，并通过核磁和红外测试进行表征，并进一步探究了其光学性能。研究表明，该化合物具有分子内电荷跃迁特性和聚集诱导发射性能，在比率传感器和固体发光材料领域具有潜在应用价值。

[参考文献]

- [1] 杨艳华, 马金文, 朱鹏, 等. 1, 8-萘啉类氟硼荧光化合物研究进展 [J]. 昆明学院学报, 2020, 42 (6): 72-77.
- [2] 梁芮, 周昊, 谭帅, 等. 吡啶基氟硼化合物的研究进展 [J]. 云南化工, 2023, 50 (4): 11-14.
- [3] 徐茂财, 陈艳琴, 王甫鹏, 等. 氟硼类力致荧光变色材料研究进展 [J]. 廊坊师范学院学报 (自然科学版), 2022, 22 (3): 63-68.
- [4] 师海雄, 张有明, 魏太保, 等. 含 N/O 杂环荧光传感器离子识别研究进展 [J]. 兰州文理学院学报 (自然科学版), 2019, 33 (6): 32-44.
- [5] 王甫鹏, 李先, 杨艳华, 等. 七种聚酰亚胺的合成及光学性能研究 [J]. 云南化工, 2022, 49 (10): 20-23.

- [6] 张帮翠, 陈艳琴, 窦思虎, 等. 一种含有咪唑基团的荧光化合物光学性能研究 [J]. 昆明学院学报, 2022, 44 (6): 54-59.
- [7] 徐茂财, 田佳壮, 杨艳华, 等. 一种三苯胺基二氟硼发光化合物的力致可逆荧光变色及及数据安全保护研究 [J]. 有机化学, 2023, 43 (5): 1824-1831.
- [8] 张帮翠, 何秀娟, 徐茂财, 等. 一种含有吩噻嗪基团的二氟硼化合物荧光性能研究 [J]. 云南民族大学学报 (自然科学版), 2023, 32 (3): 312-317.
- [9] RILOVAE, ERDMANN A, GROS C, et al. Design, synthesis and biological evaluation of 4-amino-N- (4-aminophenyl) benzamide analogues of quinoline-based SGI-1027 as inhibitors of DNA methylation [J]. ChemMedChem, 2014, 9 (3): 590-601.
- [10] MA R Z, YAO Q C, YANG X, et al. Synthesis, characterization and photoluminescence properties of strong fluorescent BF₂ complexes bearing (2-quinolin-2-yl) phenol ligands [J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2012, 137: 93-98.
- [11] LIU X, YANG J, LIU H, et al. Pyromelliticdiimide-based luminophors: Tunable aggregation-induced emission (AIE) and reversible mechanofluorochromism characteristics [J]. Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry, 2021, 417: 113344.

Research on Optical Properties of Pyridine-based Difluoroboron Compounds Modified with Phenyl-naphthalene Group

LI Xueliang^{1,2}, QIAN Han^{1,2}, MA Jinwen^{1,2}, GOU Gaozhang³, YANG Yanhua^{1,2}

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

2. Yunnan Key Laboratory of Metal-Organic Molecular Materials and Device, Kunming University, Kunming, Yunnan,

China 650214; 3. School of Chemistry and Resources Engineering, Honghe University, Mengzi, Yunnan, China 661100)

Abstract: In order to exploring the optical properties of difluoroboron compounds, a novel pyridine-based difluoroboron compound with phenyl-naphthalene group was prepared through amidation reaction, Suzuki coupling reaction and coordination reaction. The synthesized compound was characterized through nuclear magnetic and infrared testing. The optical properties measurement results indicated that the synthesized compound exhibited intramolecular charge transfer characteristic and aggregation-induced emission property in different polar organic solvents and mixed solvents of tetrahydrofuran/water, respectively. And the experimental results were explained by quantum chemistry calculation.

Key words: difluoroboron compound; intramolecular charge transfer; aggregation-induced emission; quantum chemistry calculation

(责任编辑: 陈伟超)