

# 一种电荷转移型咪唑苯腈衍生物的合成及其发光行为

李俊芬<sup>a</sup> 李晋增<sup>a</sup> 张彩红<sup>a</sup> 韩玉英<sup>a</sup> 秦 曦<sup>a</sup> 董 川<sup>b\*</sup>(<sup>a</sup>山西大学化学化工学院 太原 030006; <sup>b</sup>山西大学环境科学与工程研究中心 太原 030006)

**摘 要** 合成了具有强电子给体和拉电子能力基团的新化合物:9-乙基-3-咪唑亚甲基-(2,4-二硝基)苯腈,研究了其光谱性质和光物理行为。结果表明,化合物在溶液中,随着溶剂极性的增大,发生了分子内电子转移,激发态和基态的偶极矩差值( $\mu_E - \mu_G$ )为 4.530 D,并在强极性溶剂中出现了有趣的双荧光发射。随着其浓度增大,会形成二聚或多聚体,荧光发射发生红移。

**关键词** 咪唑腈类化合物,分子内电荷转移,溶剂极性

中图分类号:O656

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2013)10-1139-05

DOI:10.3724/SP.J.1095.2013.20571

近年来,具有共轭结构的分子内电荷转移化合物的光物理行为研究,引起了人们的广泛兴趣。咪唑及其衍生物因具有刚性共轭结构,电子离域性高,具有优良的光电性质<sup>[1-3]</sup>,常被作为分子骨架,用于光电功能性有机化合物分子的设计与合成<sup>[4-6]</sup>。咪唑类化合物在光电材料领域的研究应用已涉及到有机光电分子器件、电子照相材料、太阳能电池材料、彩色液晶材料和有机光信息记录材料以及作为生物活性物质,在染料、医药和超分子识别等广泛领域具有潜在的应用。更因咪唑类化合物易于进行结构修饰,可在咪唑环上方便地引入各种功能基而获得新功能材料,因此,新型光电功能性咪唑衍生物的合成和应用一直是化学和材料研究领域的热点。

双荧光现象指化合物在极性溶液中的荧光光谱呈现出 2 个荧光带,2 个荧光带之间具有较大的斯托克斯位移<sup>[7-8]</sup>。具有 TICT 态(twisted internal charge transfer)化合物的光物理行为有许多奇特之处,如双重荧光、强烈的环境效应以及温度依赖性等。近年来,已发现大量具有反常光物理行为的化合物,其中很多均与分子的 TICT 态有关。本文合成了含有强电子给体和拉电子基团的咪唑腈类化合物 9-乙基-3-咪唑亚甲基-(2,4-二硝基)苯腈(DHMEC<sub>Z</sub>),研究了其光谱行为。发现它的发光行为强烈地依赖溶剂的极性和浓度等,在强极性溶剂中出现了有趣的双荧光发射,计算了激发态和基态的偶极矩差值,对所得结果进行了初步讨论。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

2,4-二硝基苯腈、*N*-乙基-3-甲酰基咪唑由本实验室参考文献[9]方法合成。所有有机溶剂均为分析纯,购自天津市化学试剂三厂。TU-1901 型双光束紫外-可见分光光度仪(北京普析通用仪器有限公司),F-4500 型荧光光谱仪(日本日立公司)。DRX-300 型超导核磁共振波谱仪(瑞士 Bruke 公司),以 DMSO 为溶剂,氘代甲烷为内标。2400 CHN 型元素分析仪(瑞士 Perkin Elmer 公司)。

### 1.2 DHMEC<sub>Z</sub>的合成和表征

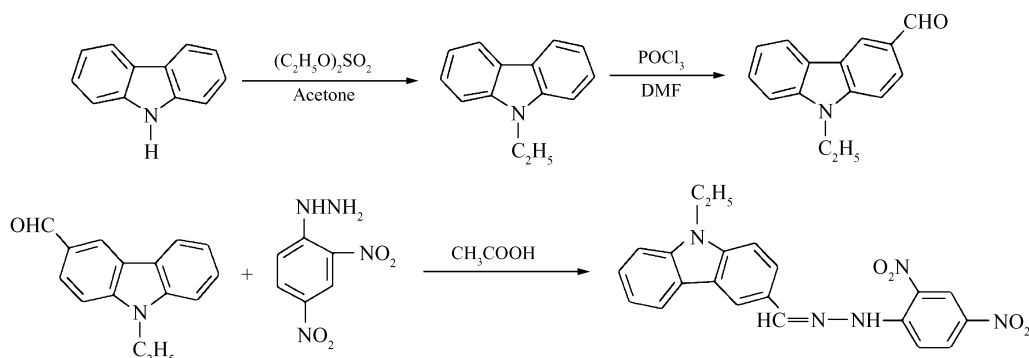
在装有温度计、回流冷凝器的 100 mL 三颈瓶中,加入 4.26 g( $20.7 \times 10^5$  mmol) 2,4-二硝基苯腈和 3.90 g *N*-乙基-3-甲酰基咪唑( $17.5 \times 10^5$  mmol),加入 35 mL 无水乙醇溶解,成浅黄色透明溶液。加入 1 mL 冰醋酸,缓慢加热至回流,反应 7 h, TLC 监测(展开剂:V(石油醚):V(乙酸乙酯)=6:1)至 2,4-二硝基苯腈斑点消失后,停止反应。室温静置析出晶体,抽滤,乙醇重结晶,得淡黄色 DHMEC<sub>Z</sub>固体 6.27 g,

2012-12-10 收稿,2013-01-22 修回

国家自然科学基金(21105060,20575037)、山西省自然科学基金(2010011013-1,2012011007-2)资助项目

通讯联系人:董川,教授;Tel/Fax:0351-7018613;E-mail:dc@sxu.edu.cn;研究方向:光谱分析及药物分析

产率 85.0%。合成路线见 Scheme 1。



Scheme 1 Synthetic route of DHMEC<sub>z</sub>

IR (KBr 压片法),  $\sigma/\text{cm}^{-1}$ : 3400, 3286 (氨基 N—H 伸缩振动), 3114, 3047 (苯环 C—H 伸缩振动), 2985 (饱和 C—H 伸缩振动), 1618 (C=N 伸缩), 1595 (苯环 C=C 骨架伸缩振动), 1514, 1496 (苯环 C=C 伸缩振动), 1475 ( $\text{CH}_2$  剪式振动), 1382 (N—C 伸缩振动), 1330, 1321 (苯环上 N—O 伸缩振动), 831, 738 (苯环上相邻 C—H 的面外变形振动和环骨架变形振动)。

$^1\text{H NMR}$ ,  $\delta$ : 11.36 (H, =N—NH—), 8.71 ~ 7.25 (10H, 咪唑和苯基), 8.15 (H, —CH=N—), 4.43 ~ 4.41 (2H, —N—CH<sub>2</sub>—), 1.54 (3H, —N—CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> 中甲基)。

$\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}_4$  元素分析实测值 (计算值)/%: C 62.36 (62.43), H 4.25 (4.22), N 17.51 (17.37), O 15.88 (15.88)。

### 1.3 不同溶剂中 DHMEC<sub>z</sub> 的光谱测定

取一定量的 DHMEC<sub>z</sub>, 分别溶于 10 mL 环己烷、乙醚、三氯甲烷、丙酮、二甲基甲酰胺、乙腈、无水乙醇和无水甲醇中。在室温下分别测量化合物的激发和发射光谱。

取上述溶液, 以相应试剂空白作参比, 测定 DHMEC<sub>z</sub> 在不同溶剂中的紫外光谱。

将 DHMEC<sub>z</sub> 用三氯甲烷配制成浓度为  $1.2 \times 10^{-3}$  mol/L 溶液, 然后稀释成浓度为  $1.2 \times 10^{-6}$ 、 $1.2 \times 10^{-5}$ 、 $2.4 \times 10^{-5}$ 、 $4.8 \times 10^{-5}$  和  $7.2 \times 10^{-5}$  mol/L 溶液, 以 290 nm 为激发波长, 测定荧光光谱。

## 2 结果与讨论

### 2.1 DHMEC<sub>z</sub> 在不同溶剂中的激发和发射光谱

分子内电荷转移 (ICT) 化合物对外部环境的变化比较敏感, 溶剂极性改变将导致荧光光谱的明显改变。图 1 给出不同溶剂中 DHMEC<sub>z</sub> 的发射光谱。从图 1 可以看出, 随着溶剂极性的增大, 最大发射波长从 325 nm 红移至 355 nm, 这表明在光诱导下分子内发生了从电子给体到电子受体的强烈电荷转移。同时, 溶剂极性增大到三氯甲烷时, 化合物出现明显双荧光发射, 在 420 nm 附近出现新荧光峰。当溶剂极性继续增大, 在 355 nm 处的荧光峰不再移动, 新荧光峰继续红移, 同时强度逐渐降低。

2 个荧光峰分别来自于 2 个不同的激发态 A 及 B。处于 A 态的分子通过无辐射跃迁至 B 态, 然后回到基态, 形成双荧光光谱中的 F 带或高能带, 这一能态不涉及分子结构的变化, 与分子内部电荷转移无关。化合物短波长处的荧光峰属于 F 带。双荧光中的另一低能带称为 Fa 带, 它起源于分子内部电

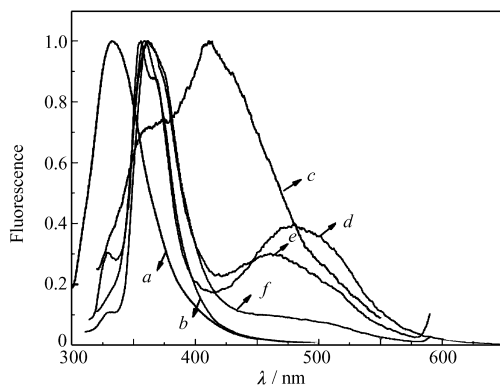


图 1 DHMEC<sub>z</sub> 在不同溶剂中的归一化发射光谱  
Fig. 1 Normalized emission spectra of DHMEC<sub>z</sub> in different solvents ( $\lambda_{\text{ex}} = 290$  nm)

a. cyclohexane; b. ethyl ether; c.  $\text{CHCl}_3$ ; d.  $\text{CH}_3\text{CN}$ ;  
e.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ; f.  $\text{CH}_3\text{OH}$

荷转移导致的势能表面弯曲,与化合物电子给体相对于受体部分的相对转动有关。由化合物的结构可见,其电子给体与受体部分由 N—N 单键连接,二者可以单键为轴发生转动,从而产生扭曲的分子内电荷转移(TICT)。因此,420 nm 后的新荧光峰为化合物的 TICT 态引起,归属于 Fa 带。

2.2 总的溶剂效应和 Lippert-Mataga 方程

化合物在不同极性溶剂中的荧光和吸收光谱参数见表 1。由表 1 可见,吸收光谱变化不大,吸收峰值基本处于 290 nm 附近,但化合物的最大发射波长随溶剂极性参数增加从 332 nm 红移至 478 nm。以溶剂极性参数  $E_{T(30)}$ <sup>[10]</sup> 对最大吸收和最大发射位置( $\nu_a, \nu_f$ )作图(见图 2),可进一步证实溶剂极性影响了化合物的荧光发射。

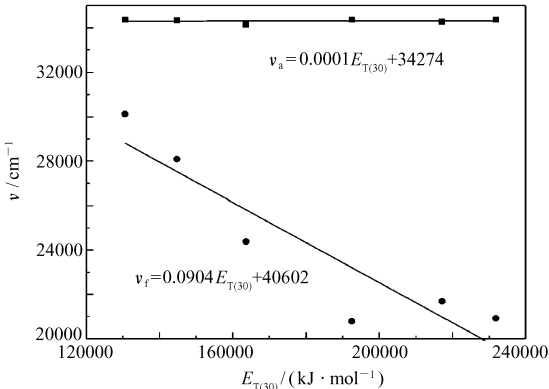


图 2 最大吸收和发射与溶剂极性参数  $E_{T(30)}$  的关系

Fig. 2 Relationship of maximum absorption and emission with polarity parameter  $E_{T(30)}$

表 1 DHMEC<sub>z</sub> 在不同溶剂中的吸收和荧光光谱参数

Table 1 Absorption and fluorescence spectra data of DHMEC<sub>z</sub> in different solvents

Solvent	$E_{T(30)}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\lambda_a/\text{nm}$	$\nu_a/\text{cm}^{-1}$	$\lambda_f/\text{nm}$	$\nu_f/\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu/\text{cm}^{-1}$	$\Delta f$
Cyclohexane	130.54	291.1	34 352	332	30 120	4 232	0.002 1
Ethyl ether	144.77	290.3	34 329	356	28 090	6 239	0.166 8
CHCl <sub>3</sub>	163.59	293.0	34 130	410	24 390	9 740	0.148 2
CH <sub>3</sub> CN	192.46	291.1	34 352	481	20 790	13 562	0.305 5
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	217.15	291.9	34 258	461	21 691	12 567	0.288 9
CH <sub>3</sub> OH	231.79	291.1	34 352	478	20 920	13 432	0.308 4

Lippert-Mataga 方程有助于更好地理解溶剂极性对溶质的影响<sup>[11]</sup>:

$$\nu_a - \nu_f = \frac{2(\mu_E - \mu_G)^2}{hca^3} \Delta f + \text{constant} \tag{1}$$

$$\Delta f = \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \tag{2}$$

式中,  $\nu_a$  和  $\nu_f$  分别为吸收和发射的波数( $\text{cm}^{-1}$ ),  $h$  为 Plank 常数,  $c$  为光速,  $a$  为荧光团所在的溶剂笼的半径, 对于长条形的分子,  $a$  通常估计为它最长轴的 40%<sup>[8]</sup>;  $\mu_E$  和  $\mu_G$  分别为荧光分子在基态和激发态的偶极矩,  $\Delta f$  称为溶剂的定向极化率, 是介电常数  $\varepsilon$  和折射率  $n$  的函数。

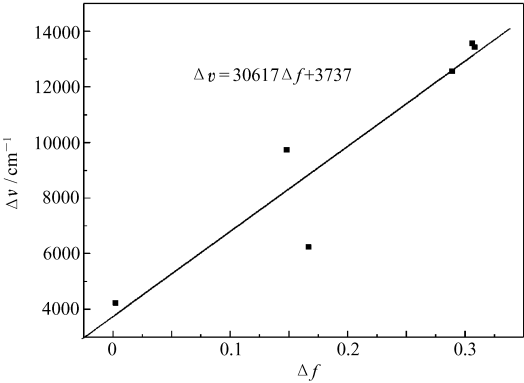


图 3 定向极化率  $\Delta f$  与化合物的最大激发和发射波数差曲线

Fig. 3 Plot of  $\Delta f$  and the difference of maximum excitation and emission

以溶剂定向极化率  $\Delta f$  对 Stokes 位移作图, 如图 3 所示。DHMEC<sub>z</sub> 在三氯甲烷、乙醚中的 Stokes' 位移偏离线性, 这暗示着溶剂极性不是影响光谱位移的唯一因素, 溶质与溶剂分子间可能还存在着特殊的溶剂效应, 包括氢键、酸碱效应化学和电荷转移的相互作用, 它们均可能导致 Lippert-Mataga 方程的非线性。在三氯甲烷、乙醚中 Lippert 方程偏离线性, 推测化合物可能与溶剂分子之间发生了分子间的电荷转移, 这使得溶剂影响化合物的发射光谱复杂化。根据 Lippert-Mataga 方程直线的斜率, 可以计算出激发态与基态之间的偶极距( $\Delta\mu$ ):

$$\text{slope} = \frac{2(\Delta\mu)^2}{hca^3} \tag{3}$$

根据结构优化过的分子中的 2 个最远原子之间距离的 40% 进行估算,分子 Onsager 笼直径为 0.7026 nm,由图中曲线斜率可以估算出化合物的偶极矩为 4.530 D,证明分子内发生了电荷转移<sup>[12]</sup>。

2.3 浓度对荧光光谱的影响

图 4 为不同浓度化合物的荧光光谱。从图 4 可以看出,随着浓度的增大,发射波长出现明显的红移,当浓度增大至  $2.4 \times 10^{-5}$  mol/L 时,荧光强度达到最大,然后随着溶液浓度的增大,荧光强度逐渐减小,而且发射波长从 442.6 nm 红移至 511.0 nm。说明化合物可能在高浓度下形成二聚体或多聚体。

2.4 溶剂对荧光量子产率的影响

以溶解在 0.05 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中的硫酸喹宁作为标准,测定化合物的荧光量子产率,结果如表 2 所示。由表 2 可以看出,DHMEC<sub>z</sub> LE 态在非极性溶剂中荧光量子产率较高,而在极性较强的溶剂中荧光量子产率很小。荧光量子产率随溶剂极性增大而迅速下降,表现出正溶致动力学现象。TICT 态荧光量子产率则先表现出负溶致动力学现象,然后是正溶致动力学现象。相比较而言,溶剂对 LE 态的荧光量子产率影响更大些。

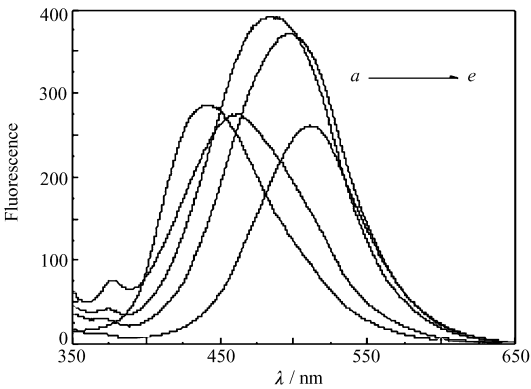


图 4 不同浓度 DHMEC<sub>z</sub> 在三氯甲烷溶剂中的发射光谱

Fig.4 Emission spectra of different concentrations of DHMEC<sub>z</sub> CHCl<sub>3</sub>

Concentration for curves a→e are  $1.2 \times 10^{-6}$  mol/L,  $1.2 \times 10^{-5}$  mol/L,  $2.4 \times 10^{-5}$  mol/L,  $4.8 \times 10^{-5}$  mol/L,  $7.2 \times 10^{-5}$  mol/L

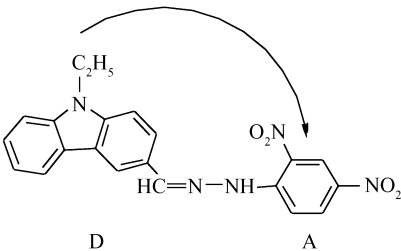
表 2 荧光量子产率

Table 2 Fluorescence quantum yield

Solvents	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O	CHCl <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> CN	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	CH <sub>3</sub> OH
Y <sub>f</sub> (LE)	0.257	0.060	0.013	0.028	0.024	0.048
Y <sub>f</sub> (TICT)	0.009	0.012	0.095	0.064	0.052	0.028

3 结 论

本文合成的咔唑腙分子中含有强电子受体(—NO<sub>2</sub>)和给电子基团(咔唑),其发光行为和溶剂极性有关。在光诱导下,可以发生分子内电荷转移并产生双荧光现象(Scheme 2),随着溶剂极性增大,荧光量子产率不断降低,表现出正溶致动力学现象。表明该化合物在光电材料领域具有潜在的应用价值。



Scheme 2 Intramolecular charge transfer of carbazole phenyl hydrazone compound

参 考 文 献

[1] Eléna I, Régis G, Guy B, *et al.* Photoinduced Intramolecular Charge-transfer Dynamics of a Red-emitting Dicyanovinyl-based Triarylamine Dye in Solution[J]. *J Photochem Photobiol, A*, 2012, **234**(15): 27-36.

[2] Manjunatha M G, Adhikari A V, Hegde P K, *et al.* A New Nonlinear Optically Active Donor-Acceptor-Type Conjugated Polymer; Synthesis and Electrochemical and Optical Characterization[J]. *J Electron Mater*, 2010, **39**(12): 2711-2719.

[3] Cao D X, Liu Z Q, Li G Z, *et al.* Synthesis and Blue-violet Two-photon Excited Fluorescence of a New Organoboron Compound[J]. *J Mol Struct*, 2008, **874**: 46-50.

- [4] Bai G, Li J F, Li D X, *et al.* Synthesis and Spectrum Characteristic of Four New Organic Fluorescent Dyes of Pyrazoline Compounds[J]. *Dyes Pigm*, 2007, **75**(1):93-98.
- [5] Dong B, Zheng L Q, Xu J K, *et al.* Self-aggregation Behavior of Fluorescent Carbazole-tailed Imidazoliumonic Liquids in Aqueous Solutions[J]. *J Phys Chem B*, 2010, **114**:340-348.
- [6] Albrecht K, Yamamoto K. Dendritic Structure Having a Potential Gradient: New Synthesis and Properties of Carbazole Dendrimers[J]. *J Am Chem Soc*, 2009, **131**(6):2244-2251.
- [7] Khalil O S, Hofeldt R H, McGlynn S P. Electronic Spectroscopy of Highly-polar Aromatics: Molecular Interactions in the Ground and Excited States of *N,N*-dimethyl-*p*-cyanoaniline[J]. *Chem Phys Lett*, 1972, **17**(4):479-481.
- [8] Weisenborn P C M, Varma C A, De Haas M P, *et al.* Dipole Moments of Electronically Excited States of 4-*N,N*-Dimethylaminobenzonitrile and Related Compounds Deduced from Transient Dielectric Losses[J]. *Chem Phys Lett*, 1986, **129**(6):562-568.
- [9] Li J F, Bai G, Li D X, *et al.* Study on the Fluorescence Properties of a New Intramolecular Charge Transfer Compound 15-Diphenyl-3-(*N*-ethylcarbazole-3-yl)-2-pyrazoline[J]. *Spectrochim Acta Part A*, 2007, **68**:404-408.
- [10] Hicks J, Vandersall M, Babaogic Z, *et al.* Polarity-dependent Barriers and the Photoisomerization Dynamics of Molecules in Solution[J]. *Chem Phys Lett*, 1987, **135**(4/5):413-420.
- [11] Lakowicz J R. Principles of Fluorescence Spectroscopy[M]. 2nd Ed. New York: Kluwer Academic Plenum Publishers, 1999.
- [12] Dey J, Warner I M. Charge-transfer Effects on the Fluorescence Spectra of 9-Aminocamptothecin Steady-state and Time-resolved Fluorescence Studies[J]. *J Photochem Photobiol A*, 1998, **116**(1):27-37.

## Synthesis and Luminescence Behavior of a Novel Charge Transfer Compound Containing Carbazole Phenylhydrazone

LI Junfen<sup>a</sup>, LI Jinzeng<sup>a</sup>, ZHANG Caihong<sup>a</sup>, HAN Yuying<sup>a</sup>, QIN Xi<sup>a</sup>, DONG Chuan<sup>b\*</sup>

(<sup>a</sup>*School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanxi University, Taiyuan 030006, China;*

<sup>b</sup>*Research Center of Environmental Science and Engineering, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)*

**Abstract** A novel compound, containing a strong electron donor and a strong electron acceptor, 3-((2-(2,4-dinitrophenyl) hydrazono) methyl)-9-ethyl-9*H*-carbazole, was synthesized. Its spectral property and photo-physical behavior were studied. Intermolecular charge transfer occurred from *N*-ethylcarbazole to NO<sub>2</sub>— with the increase of the solvent polarity. Double fluorescence emission was observed in strong polarity solvent. Change of dipole moment between the ground state and the excitation state was 4.53 D. Dimmer or polymer was formed at high concentration and the emission wavelength was red shifted.

**Keywords** carbazole hydrazone compounds, intramolecular charge transfer, solvent polarity