

脱氢枞酸基 D-A 型分子的合成、空间构型及光谱性能

檀贯妮¹, 高宏^{1,2*}, 宋杰³, 商士斌^{1,2}, 宋湛谦^{1,2}

1. 中国林业科学研究院林产化学工业研究所; 生物质化学利用国家工程实验室; 国家林业局林产化学工程重点开放性实验室; 江苏省生物质能源与材料重点实验室, 江苏南京 210042
2. 中国林业科学研究院林业新技术研究所, 北京 100091
3. Department of Chemistry and Biochemistry, University of Michigan-Flint, Flint, MI 48502, USA

摘要 对三苯胺进行溴代和 C-N 偶联反应合成 4-萘基三苯胺(a), 对脱氢枞酸进行酯化、溴代、硝化、还原和 C-N 偶联反应合成 13-[N,N-(4-萘基苯基)-苯基]胺基-脱异丙基脱氢枞酸甲酯(b)及 13-[N,N-双(4-萘基苯基)]胺基-脱异丙基脱氢枞酸甲酯(c)两个化合物, 通过¹H MNR, ¹³C MNR 及 MS 对化合物的结构进行表征。为了研究化合物结构与光谱性能之间的关系, 首先利用 Gaussian 09 程序采用密度泛函 DFT/B3LYP 方法, 对三个化合物的空间构型进行全优化, 得到它们的键长、键角和二面角, 对比发现脱氢枞酸骨架和萘环的引入会影响化合物的共平面性, 而萘环的引入会增大化合物的共轭程度。光谱性能方面, 研究了三种化合物在甲醇、二氧六环、四氢呋喃、二氯甲烷和环己烷这 5 种极性逐渐减小的溶剂中的荧光发射光谱和紫外吸收光谱。结果表明, 在荧光光谱中, 化合物 a, b 和 c 在不同极性溶剂中最大荧光发射波长均有不同程度位移, 在甲醇中最大, 在环己烷中最小, 但是位移并非随着极性的增大而只发生红移, 在二氯甲烷、四氢呋喃和二氧六环 3 种极性依次增大的溶剂中, a, b, c 的荧光发射波长均随着溶剂极性的增大而发生较大程度的蓝移; 在同一溶剂中, 化合物 b 和 c 相对于 a 的荧光发射波长依次发生红移, c 的红移程度与 b 差距不大。紫外吸收光谱中, 三个化合物在不同极性溶剂中的最大吸收波长也有差异, 在 200~250 nm 区间, 三个化合物均在二氯甲烷中有较大位移, 在 300~350 nm 区间, 在甲醇中位移较大, 而在 250~300 nm 区间, 最大吸收波长差别不大; 在同一溶剂中, 它们在 300~350 nm 区间的最大吸收波长差别较大, 化合物 c 较 a 红移 26 nm。结合结构优化所得数据可以证明, 化合物的共轭程度对荧光发射光谱和紫外吸收光谱均有影响, 而共平面性对荧光发射光谱影响较大。化合物 a, b 和 c 在不同极性溶剂中荧光发射光谱和紫外吸收光谱的较大变化, 表明它们有明显的溶致变色行为, 具有作为分子探针探测外部环境极性大小的潜能。

关键词 脱氢枞酸三芳胺; D-A 结构; 合成; 空间构型; 光谱性能

中图分类号: TQ351 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)07-2083-08

引言

分子内电荷转移(intranelecular charge transfer, ICT)态化合物作为小分子有机电致发光材料体系中的一类, 一直受到国内外学者的广泛重视^[1-2]。分子内电荷转移反应是指发生在分子内部不同基团之间的电荷转移反应。通过分子内电荷转移反应可以调节分子能隙, 实现对分子光电性能的调控, 是一种获得多色显示的方法^[3]。通常将发生反应的两个基团分别被定义为电子给体(Donor)和电子受体(Acceptor),

该分子称为 D-A 结构分子。D-A 结构分子的电子给体主要包括苯胺、咪唑、噻吩、吡咯及呋喃等富电子基团^[4-5], 电子受体(A)包括萘酰亚胺^[6-7], 二苯砜^[8], 苯并噻二唑^[9], 三嗪^[10], 丙二腈、茚酮和萘酮^[11], 蒽^[12-14]和萘^[15]等吸电子基团。其中, 以三苯胺为电子给体, 萘为电子受体的 D-A 结构分子可作为发光材料用于发光二极管、太阳能电池以及薄膜转换器中^[15]。

溶致变色现象是一种溶液与有机荧光分子相互作用而产生颜色改变的现象。由于溶剂的极性发生变化, 引起有机染料的吸收光谱或发射光谱产生不同响应性, 从而诱导有机荧

收稿日期: 2018-05-31, 修订日期: 2018-10-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(31670576)资助

作者简介: 檀贯妮, 女, 1994 年生, 中国林业科学研究院林产化学工业研究所硕士研究生 e-mail: tanguanni@126.com

* 通讯联系人 e-mail: gaoh2188@hotmail.com

光染料表现出不同的显色能力^[16]。因此溶致变色染料是一种具有良好属性的基本材料,被广泛应用于荧光探针、指示剂、显色剂及分子识别等领域^[17]。在前期研究中,对脱氢枞酸三芳胺化合物在不同极性溶剂中的荧光光谱进行了研究,这些共轭芳族化合物,激发时发生 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁,其荧光光谱受溶剂极性的影响较大,呈现“溶致变色效应”^[18]。而以脱氢枞酸三芳胺为供体构建的D-A结构分子是否具有溶致变色行为?它们的溶致变色行为与结构的关系怎样?为了探求以上问题的答案,以三苯胺、脱氢枞酸三芳胺及萘硼酸为原料,通过C-N偶联反应合成了3个具有大共轭结构的D-A型化合物,通过优化其分子结构和测试其在不同溶剂中的荧光发射光谱及紫外吸收光谱,研究它们在不同溶剂中光谱的变化规律,探索化合物的结构与其光谱性能之间的关系。

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

IKA-C-MAG HS 7 磁力搅拌器,德国 IKA; EYEL-1001 旋转蒸发仪,上海爱朗仪器有限公司; PE LS55 荧光分光光度计,美国 PE; 基质辅助激光解离飞行时间质谱仪,德国 Bruker; Aduance III 300 MHz 核磁共振仪,德国 Bruker; UV2450 紫外-可见光谱仪,日本岛津; 脱氢枞酸三芳胺(实验室自制),二氧六环、四氢呋喃及二氯甲烷为色谱纯,其他试剂和溶剂均为分析纯。

1.2 D-A 结构化合物的合成

脱氢枞酸三芳胺按照文献方法合成。化合物 a, b, c 的合成路线如图 1,具体方法如下:

1.2.1 4-萘基三苯胺(a)

将 10 mmol 三苯胺及 9.8 mmol N-溴代丁二酰亚胺(N-bromosuccinimide, NBS)分别溶于乙腈中,再将 NBS 溶液缓

慢滴入三苯胺溶液中,25 °C 下避光反应 24 h,反应结束后,减压蒸除乙腈,用乙醇重结晶,得 4-溴三苯胺(1)。

将 5 mmol 4-溴三苯胺(1)、5 mmol 萘硼酸、0.42 mmol Pd(dppf)Cl₂ 溶于乙二醇二甲醚(Ethylene glycol dimethyl ether, DME)中后转移到三口烧瓶中,将 25 mmol K₂CO₃ 溶于 30 mL 水之后也转移到该烧瓶中,在 90 °C 下反应 8 h。反应结束后,冷却至室温,加入 CHCl₃ 和水,萃取有机相,加入无水硫酸镁,静置,抽滤,减压蒸除溶剂。柱层析分离提纯(洗脱剂,石油醚:乙酸乙酯 1:16~1:20),得到 4-萘基三苯胺(a)。

1.2.2 13-[N,N-(4-萘基苯基)-苯基]胺基-脱异丙基脱氢枞酸甲酯(b)

将 5 mmol 脱氢枞酸三芳胺及 4.9 mmol NBS 分别溶于乙腈中,将 NBS 溶液缓慢滴入脱氢枞酸三芳胺溶液中,25 °C 下避光反应 24 h,反应结束后,减压蒸除乙腈,用乙醇重结晶,得到 13-[N,N-(4-溴苯基)-苯基]胺基-脱异丙基脱氢枞酸甲酯(2)。

将 1 mmol 13-[N,N-(4-溴苯基)-苯基]胺基-脱异丙基脱氢枞酸甲酯(2)、1 mmol 萘硼酸、0.08 mmol Pd(dppf)Cl₂ 加入 DME 中,将 5 mmol K₂CO₃ 溶于 20 mL 水之后加入 DME 中,在 90 °C 下反应 8 h。反应结束后,冷却至室温,加入 CHCl₃ 和水,萃取有机相,加入无水硫酸镁,静置,抽滤,减压蒸除溶剂。柱层析分离提纯(洗脱剂,石油醚:乙酸乙酯 1:16~1:20),得 13-[N,N-(4-萘基苯基)-苯基]胺基-脱异丙基脱氢枞酸甲酯(b)。

1.2.3 13-[N,N-双(4-萘基苯基)]胺基-脱异丙基脱氢枞酸甲酯(c)

将 5 mmol 脱氢枞酸三芳胺及 10 mmol NBS 分别溶于乙腈中,将 NBS 溶液滴入脱氢枞酸三芳胺溶液中,25 °C 下避光反应 24 h,反应结束后,减压蒸除乙腈,用乙醇重结晶,

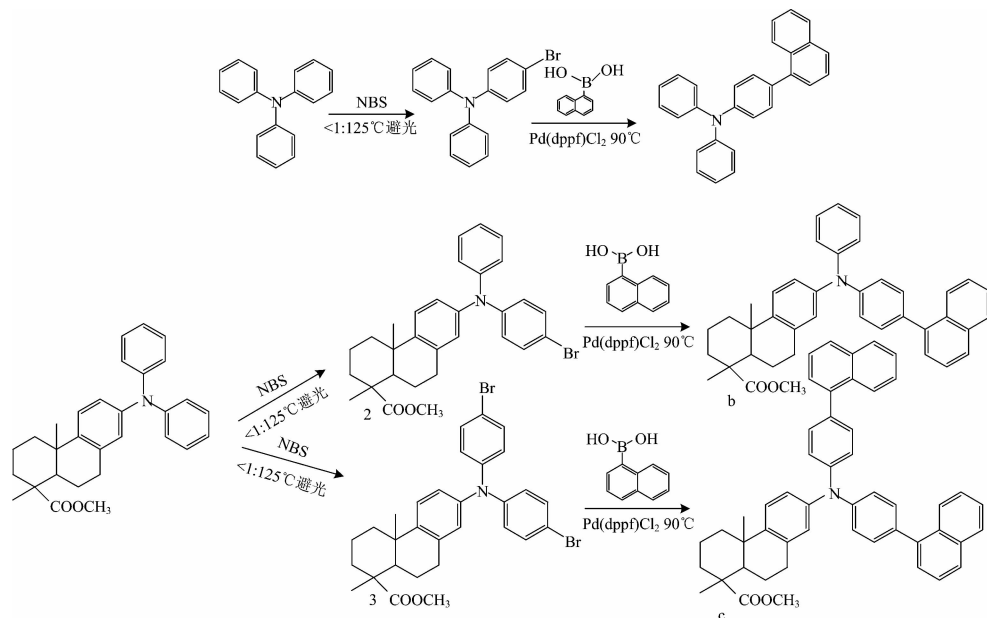


图 1 化合物 a, b 和 c 的合成路线

Fig. 1 Synthetic route of compounds a, b, c

得到 13-[N,N-双(4-溴苯基)]胺基-脱异丙基脱氢枞酸甲酯(3)。

将 1 mmol 13-[N,N-双(4-溴苯基)]胺基-脱异丙基脱氢枞酸甲酯(3)、2 mmol 萘硼酸、0.16 mmol Pd(dppf)Cl₂ 加入 DME 中,将 10 mmol K₂CO₃ 溶于 34 mL 水之后加入 DME 中,在 90 °C 下反应 8 h。反应结束后,冷却至室温,加入 CHCl₃ 和水,萃取有机相,加入无水硫酸镁,静置,抽滤,减压蒸除溶剂。柱层析分离提纯(洗脱剂,石油醚:乙酸乙酯 1:16~1:20),得 13-[N,N-双(4-萘基苯基)]胺基-脱异丙基脱氢枞酸甲酯(c)。

1.3 结构优化

利用 Gaussian 09 程序,采用密度泛函 DFT/B3LYP^[19-20] 方法,以 6-31G^{*} 基组一次对化合物 a, b 和 c 的几何构型进行全优化,收敛标准使用软件默认值。

1.4 分析测试方法

1.4.1 荧光发射光谱

准确称取化合物 a, b 和 c 移入 100 mL 容量瓶中,用甲醇定容,配置成浓度为 1×10⁻⁴ mol·L⁻¹ 的储备溶液。分别移取 50 μL 于 10 mL 容量瓶中,分别用不同极性的溶剂无水甲醇、二氧六环、四氢呋喃、二氯甲烷和环己烷(溶剂极性依次从大到小)定容,得到浓度为 5×10⁻⁷ mol·L⁻¹ 的各试样,在室温下测试其荧光发射光谱。

1.4.2 紫外吸收光谱

移取 2 mL 上述 1×10⁻⁴ mol·L⁻¹ 的储备溶液于 10 mL 容量瓶中,烘干除去甲醇,然后分别用不同极性的溶剂无水甲醇、二氧六环、四氢呋喃、二氯甲烷和环己烷(溶剂极性依次从大到小)定容,得到浓度为 2×10⁻⁵ mol·L⁻¹ 的各试样,在室温条件下测试其紫外吸收光谱。

2 结果与讨论

2.1 化合物表征

a: 白色固体,得率 60%, mp: 132 °C, ¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆, ppm) δ 7.99 (d, 1H, CH), 7.93 (d, 2H, 2CH), 7.62~7.48 (m, 3H, 3CH), 7.45 (s, 1H, CH), 7.42 (d, 1H, CH), 7.40~7.30 (m, 5H, 5CH), 7.11 (t, 8H, 8CH); ¹³C NMR (300 MHz, DMSO-d₆, ppm) δ: 122.60(2C), 123.15(2C), 124.13(4C), 125.21, 125.45, 125.75, 126.14, 126.63, 127.25, 128.22, 129.50(4C), 130.66(2C), 130.79, 133.41, 133.77, 138.98, 146.49, 147.02(2C); MALDI-TOF MS[M+H]⁺ 371.0。

b: 淡黄色固体,得率 57.2%, mp: 136~141 °C, ¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆, ppm) δ 7.99 (d, 1H, CH), 7.91 (dd, 2H, 2CH), 7.60~7.49 (m, 3H, 3CH), 7.45 (t, 2H, 2CH), 7.40 (d, 1H, CH), 7.38 (d, 1H, CH), 7.33 (t, 1H, CH), 7.30~7.24 (m, 1H, CH), 7.12 (s, 1H, CH), 7.10 (d, 1H, CH), 7.08 (d, 1H, CH), 7.06 (s, 1H, CH), 6.99 (d, 1H, CH), 6.91 (t, 1H, CH), 6.82 (d, 1H, CH), 3.61 (s, 3H, CH₃), 2.33 (t, 1H, CH), 2.08 (t, 1H, CH), 1.60 (d, 1H, CH), 1.42~1.33

(m, 2H, 2CH), 1.33~1.26 (m, 1H, CH), 1.26~1.05 (m, 8H, 2CH₃ 和 CH₂), 0.95 (dd, 1H, CH), 0.89~0.80 (m, 2H, CH₂), ¹³C NMR(500 MHz, DMSO-d₆, ppm) δ: 16.21, 17.93, 20.85, 24.62, 26.25, 29.14, 36.13, 36.51, 44.71, 46.86, 51.77, 113.72, 122.08, 122.55, 122.81, 122.85, 122.90, 123.81, 124.62, 124.96, 125.21, 125.26, 125.49, 125.64, 125.79, 126.18, 126.68, 127.21, 127.32, 128.26, 129.43, 130.60, 130.77 (2C), 130.82, 132.12, 133.28, 133.44, 146.66, 177.89 (C=O); MALDI-TOF MS[M+H]⁺ 565.1。

c: 淡黄色固体,得率 56.7%, mp: 149~156 °C, ¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆, ppm) δ 7.99 (d, 2H, 2CH), 7.93 (s, 4H, 4CH), 7.60~7.49 (m, 6H, 6CH), 7.44 (d, 6H, 6CH), 7.33 (s, 1H, CH), 7.20 (s, 4H, 4CH), 7.03 (s, 1H, CH), 6.94 (s, 1H, CH), 3.62 (s, 3H, CH₃), 2.83 (t, 2H, CH₂), 2.34 (d, 1H, CH), 2.09 (d, 1H, CH), 1.60 (d, 1H, CH), 1.40 (s, 2H, CH₂), 1.32 (s, 1H, CH), 1.22 (d, 7H, 3CH₃ and CH), 0.87 - 0.79 (m, 2H, CH₂), ¹³C NMR (500 MHz, DMSO-d₆, ppm) δ: 16.22, 17.94, 20.88, 24.62, 26.25, 29.19, 36.53, 39.00, 44.71, 46.87, 51.77, 122.68(4C), 123.14, 125.27(2C), 125.50(2C), 125.64, 125.79(2C), 126.17(2C), 126.68(2C), 127.26(2C), 128.25(2C), 130.74(4C), 130.82(3C), 133.44(2C), 133.74(2C), 135.94, 139.06(2C), 143.98, 145.30, 146.49(2C), 177.91 (C=O); MALDI-TOF MS[M+H]⁺ 691.2。

2.2 化合物的几何构型及部分几何参数

在 B3LYP/6-31G^{*} 水平下,得到了 a, b 及 c 的优化构型如图 2 所示。

化合物 a, b 和 c 中与氮原子相连分别有三个苯环,分别标记为 a-1~a-3, b-1~b-3, c-1~c-3, a-1, b-1, c-1 及 c-3 上各连有一个萘,化合物空间构型分别是以 a-1, b-1, c-1 苯环平面的正前方观察得到的,如图 2。综合图 2 和表 1,从二面角的数据可以看出,化合物 b 中苯环 b-1 所在平面与苯环 b-2 之间的二面角(C28-N-C56-C58)为 41.28°,化合物 c 中苯环 c-1 与苯环 c-2 之间的二面角(C28-N-C53-C55)为 40.62°,而化合物 a 中对应的苯环 a-1 与苯环 a-2 之间的二面角(C5-N-C20-C22)为 38.4°,可见,化合物 c 和 c 中脱氢枞酸骨架的引入导致空间位阻增大,因此二面角也相应增大。化合物 b 中苯环 b-3 所在平面与 b-2 所在平面之间的二面角(C46-C45-N-C28)为 -139.8°,化合物 a 和 c 中对应位置的二面角分别为(C10-C9-N-C5) - 137.2°、(C46-C45-N-C28) - 139.2°,同样说明脱氢枞酸骨架的引入会增大两个芳环之间的扭曲程度。化合物 b 中 b-3 平面与 b-1 平面之间的二面角(C46-C45-N-C56)为 41.67°,化合物 c 中对应位置 c-1 与 c-3 之间的二面角为(C46-C45-N-C53)为 41.69°,可以看出脱氢枞酸三芳胺上引入不同个数的萘环对三芳胺上三个苯环之间扭曲程度的影响很小。化合物 b 中萘环与 b-1 平面之间的二面角(C61-C63-C66-C67)为 56.06°,化合物 c 中对应位置萘环与 c-1 之间的二面角(C58-C60-C63-C64)为 55.57°,二者相差不大。

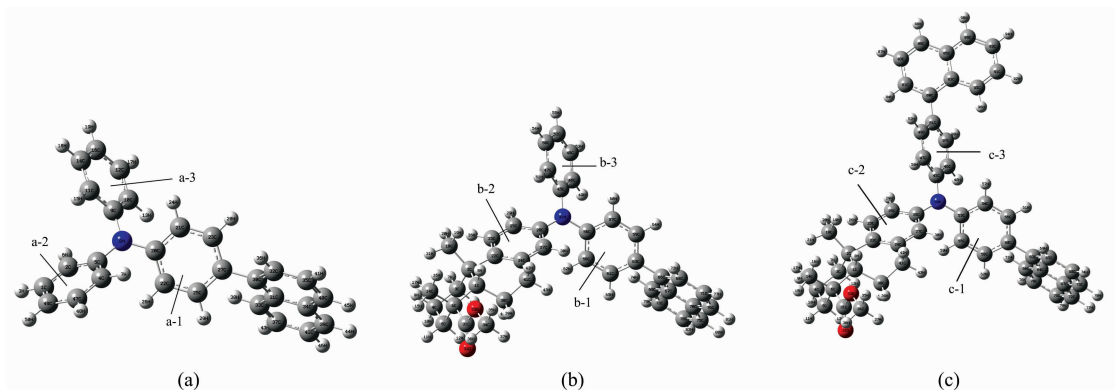


图 2 在 B3LYP/6-31G* 水平下优化得到的 (a), (b) 和 (c) 的空间构型

Fig. 2 Optimized spatial configurations of (a), (b), and (c) at B3LYP/6-31G* levels

表 1 化合物 a, b, c 优化得到的部分键长、键角和二面角

Table 1 Partial bond lengths, bond angles, and dihedral angles optimized for compounds a, b, and c

a		b		c	
键长					
N-C5	1.422	N-C28	1.423	N-C28	1.423
N-C9	1.422	N-C45	1.421	N-C45	1.419
N-C20	1.419	N-C56	1.419	N-C53	1.419
C27-C30	1.489	C63-C66	1.489	C60-C63	1.489
				C51-C80	1.488
键角					
C5-N-C9	119.6	C28-N-C45	119.8	C28-N-C45	119.8
C9-N-C20	120.2	C45-N-C56	120.2	C45-N-C53	120.2
C20-N-C5	120.2	C56-N-C28	120.0	C53-N-C28	120.1
C23-C27-C30	120.5	C59-C63-C66	120.6	C56-C60-C63	120.5
C25-C27-C30	122.0	C61-C63-C66	121.96	C58-C60-C63	122.0
				C49-C51-C80	120.5
				C97-C51-C80	122.0
二面角					
C10-C9-N-C5	-137.2	C46-C45-N-C28	-139.8	C46-C45-N-C28	-139.2
C5-N-C20-C22	38.4	C28-N-C56-C58	41.28	C28-N-C53-C55	40.62
C25-C27-C30-C31	55.2	C61-C63-C66-C67	56.06	C58-C60-C63-C64	55.57
C10-C9-N-C20	42.66	C46-C45-N-C56	41.67	C46-C45-N-C53	41.69
				C49-C51-C80-C82	129.03

而化合物 c 中另一个萘环与 c-2 平面之间的二面角(C49-C51-C80-C82)为 129.03°, 可见萘环的增加, 使得分子中萘环与萘环之间发生较大程度的扭曲。

由表 1 可以看出, 三个化合物的键长和键角的数据相差

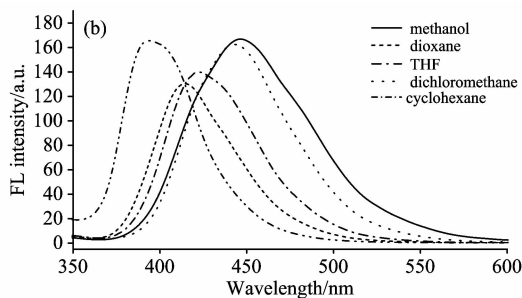
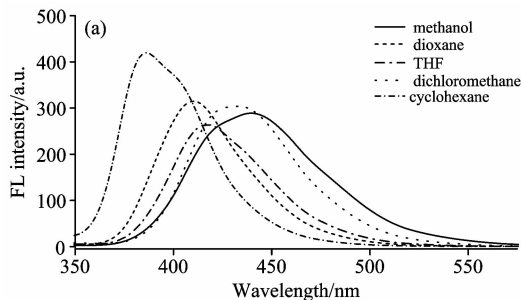
不大, 且化合物中的 C-N 键长都在 0.142 nm 左右, 介于 C-N 单键(0.146 nm)和 C=N 双键(0.137 nm)之间^[21], 说明芳环连接于 N 原子上增加了电子的离域, 增强了 C-N 键的强度, 可以预测合成的化合物可能具有较好的荧光性质。

2.3 化合物在不同极性溶剂中的荧光发射光谱

测试了化合物 a, b 和 c 在无水甲醇、二氧六环、四氢呋喃、二氯甲烷和环己烷(溶剂极性逐渐减小)5 种不同极性溶剂中荧光发射光谱, 化合物 a, b 和 c 在不同极性溶剂中的荧光发射光谱图如图 3 中(a), (b)和(c)所示, 化合物 a, b 和 c 在同一种溶剂甲醇中的荧光发射光谱图如图 3(d)所示, 它们在不同溶剂中的最大发射波长及最大荧光强度如表 2。

由图 3(a), (b), (c)和表 2 可以看出, 三个化合物在不同极性溶剂中最大荧光发射波长均有较大程度的位移, 由表 2 可以看出, 三个化合物在极性最大的甲醇中的发射波长最大, 分别为 439.5, 446.5 和 449.5 nm, 在极性最小的环己烷中最小, 分别为 386, 393.5 和 396.5 nm。在二氯甲烷、四氢呋喃和二氧六环 3 种极性依次增大的溶剂中, a, b 和 c 的荧光发射波长均随着溶剂极性的增大而发生较大程度的蓝移, 分别蓝移 22.5, 28 和 31 nm, 由表 2 还可以看出, 化合物在不同极性溶剂荧光强度相差较大, 它们均在弱极性溶剂环己烷中的具有最大的荧光强度。

由图 3(d)可见, 化合物 a, b 和 c 在同一溶剂甲醇中的最大荧光发射波长和荧光强度均不同, 最大荧光发射波长分别为 439.5, 446.5 和 449.5 nm, 化合物 b, c 较 a 分别红移了 7 和 10 nm。化合物 b 与 c 与 a 的不同之处为它们具有脱氢枞酸骨架, 而化合物 c 比化合物 b 多了一个萘环。从理论上讲, 化合物 c 由于具有更大的共轭体系其荧光发射波长应该有更



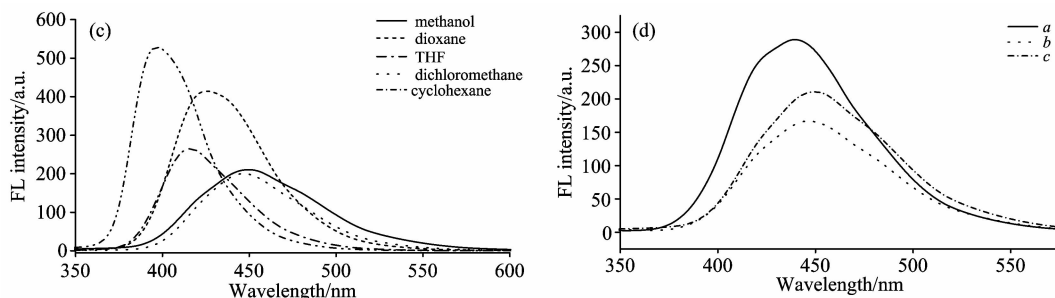


图 3 化合物 a, b 和 c 的荧光发射光谱

(a): 化合物 a 在不同极性溶剂中的荧光发射光谱; (b): 化合物 b 在不同极性溶剂中的荧光发射光谱;
(c): 化合物 c 在不同极性溶剂中的荧光发射光谱; (d): 化合物 a, b, c 在甲醇中的荧光发射光谱

Fig. 3 Fluorescence emission spectra of compounds a, b and c

(a): Fluorescence emission spectra of compound a in different polar solvents;
(b): Fluorescence emission spectra of compound b in different polar solvents;
(c): Fluorescence emission spectra of compound c in different polar solvents;
(d): Fluorescence emission spectra of compounds a, b and c in methanol

表 2 化合物 a, b 和 c 在不同极性溶剂中的最大发射波长和荧光强度

Table 2 Maximum emission wavelengths and fluorescence intensities of compounds a, b, and c in different polar solvents

化合物	最大发射波长/nm					最大荧光强度				
	甲醇	二氧六环	四氢呋喃	二氯甲烷	环己烷	甲醇	二氧六环	四氢呋喃	二氯甲烷	环己烷
a	439.5	410	417	432.5	386	289	315	265	304	420
b	446.5	414.5	422.5	442.5	393.5	167	130	140	162	166
c	449.5	416	425.5	447	396.5	211	265	414	200	528

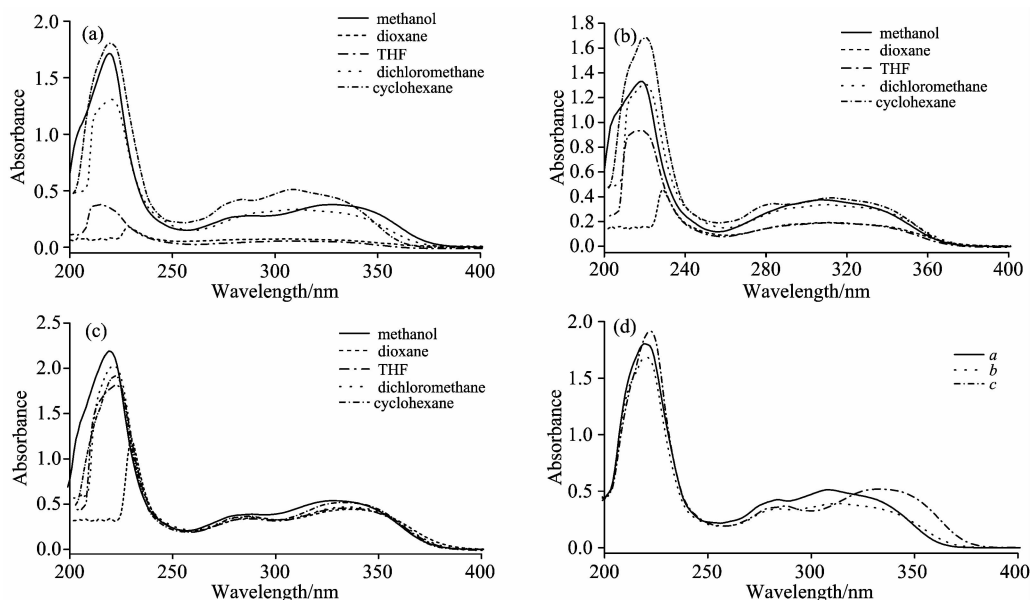


图 4 化合物 a, b 和 c 的紫外吸收光谱

(a): 化合物 a 在不同极性溶剂中的紫外吸收光谱; (b): 化合物 b 在不同极性溶剂中的紫外吸收光谱;
(c): 化合物 c 在不同极性溶剂中的紫外吸收光谱; (d): 化合物 a, b, c 在环己烷中的紫外吸收光谱

Fig. 4 UV absorption spectra of compounds a, b, and c

(a) UV absorption spectra of compound a in different polar solvents;
(b): UV absorption spectrum of compound b in different polar solvents;
(c): UV absorption spectra of compound c in different polar solvents;
(d): UV absorption spectra of compounds a, b and c in cyclohexane

大红移,但是化合物的荧光性能不仅与共轭程度有关,与它的共平面性亦有关。从上面结构优化数据中看出,化合物 c 中另一个萘环的引入使得分子发生较大的扭曲,其共平面性更差,从而影响了它的荧光性能。

2.4 化合物在不同极性溶剂中的紫外吸收光谱

测试了化合物 a, b 和 c 在无水甲醇、二氧六环、四氢呋喃、二氯甲烷和环己烷(溶剂极性逐渐减小)5 种不同极性溶剂中的紫外吸收光谱,化合物 a, b 和 c 在不同极性溶剂中的紫外吸收光谱图如图 4(a), (b), (c) 所示,化合物 a, b 和 c 在同一种溶剂环己烷中的紫外吸收光谱图如图 4(d) 所示,它们在不同溶剂中的最大吸收峰波长及最大吸光度如表 3。

三个化合物均有多个吸收峰,将吸收峰的位置按波长分成 200~250, 250~300 和 300~350 nm 三个区间。由图 4 (a), (b), (c) 和表 3 可以看出,同一化合物在不同极性溶剂中最大吸收峰波长并不完全相同。200~250 nm 波长区间内,化合物 a, b, c 在甲醇、二氧六环、四氢呋喃和环己烷中最大吸收波长相差不大,而在二氯甲烷中的最大吸收波长较甲醇中发生了约 10 nm 红移;250~300 nm 波长区间内,化合物 a 在甲醇和环己烷中出现了吸收峰,化合物 b 只在环己烷中出现吸收峰,而化合物 c 则在 5 种溶剂中都有吸收峰,

且三个化合物的最大吸收波长相差不大。300~350 nm 波长区间内,化合物 a 在二氧六环、四氢呋喃、二氯甲烷和环己烷中最大吸收波长基本相同,而在甲醇中相对其他 4 种溶剂中红移了约 20 nm;化合物 b 和 c 在二氧六环、四氢呋喃、二氯甲烷和环己烷中最大吸收波长基本相同,而在甲醇中发生了蓝移,其中化合物 b 蓝移较小而化合物 c 蓝移较大。三个化合物在不同极性溶剂中的吸光度也有不同,化合物 a 在三个波长区间的最大吸收峰吸光度值差别都较大,而化合物 b 和 c 在 200~250 nm 区间峰吸光度值差别很大,在另外两个区间的最大吸收峰吸光度值差别较小。

结合图 4(d) 及表 3 可以看出,化合物 a, b, c 在同一溶剂环己烷中最大吸收波长不尽相同,吸光度也略有变化。三个化合物在 200~250 和 250~300 nm 两个区间内最大吸收波长相差不大,而在 300~350 nm 区间最大吸收波长不同,化合物 c 与 b 较 a 分别红移了 3 和 26 nm。同样,从化合物结构看,化合物 c 有两个萘环,较化合物 a 和 b 具有更大的共轭程度,吸收波长发生明显红移。

综上所述,化合物 a, b 和 c 在不同极性溶剂中荧光发射光谱和紫外吸收光谱均有较大变化,表明它们有明显的溶致变色行为。

表 3 化合物 a, b 和 c 在不同极性溶剂中的最大吸收波长和吸光度

Table 3 Maximum UV absorption wavelengths and absorbances of compounds a, b, and c in different polar solvents

化合物	最大发射波长/nm					最大荧光强度				
	甲醇	二氧六环	四氢呋喃	二氯甲烷	环己烷	甲醇	二氧六环	四氢呋喃	二氯甲烷	环己烷
波长区间: 200~250 nm										
a	219	219	215	229	219	1.714	1.805	0.378	0.180	1.805
b	218	220	218	229	221	1.331	1.31	0.936	0.516	1.683
c	219	221	222	230	222	2.19	2.033	0.813	0.121	1.917
波长区间: 250~300 nm										
a	289	—	—	—	284	0.28	—	—	—	0.425
b	—	—	—	—	284	—	—	—	—	0.345
c	289	288	289	290	288	0.389	0.362	0.340	0.351	0.368
波长区间: 300~350 nm										
a	328	311	307	308	308	0.378	0.336	0.057	0.074	0.512
b	307	311	310	312	311	0.376	0.336	0.189	0.19	0.391
c	328	336	335	337	334	0.538	0.47	0.456	0.443	0.519

3 结 论

(1) 利用酯化、溴代、硝化、还原和 C-N 偶联反应合成了 4-萘基三苯胺(a)、13-[N, N-(4-萘基苯基)-苯基]胺基-脱异丙基脱氢枞酸甲酯(b)及 13-[N, N-双(4-萘基苯基)]胺基-脱异丙基脱氢枞酸甲酯(c)三个具有 D-A 结构的化合物,采用 $^1\text{H NMR}$ 和 $^{13}\text{C NMR}$ 及 MS 对其结构进行确认。

(2) 采用 Gaussian 09 程序的密度泛函 DFT/B3LYP 方

法,对三个化合物的几何构型进行全优化。结果表明,脱氢枞酸骨架的引入和萘环个数的增加影响化合物的共平面性,萘环个数的增加影响其共轭程度,进而影响其荧光性能及紫外吸收性能。

(3) 对化合物 a, b 和 c 在不同极性溶剂中荧光发射光谱和紫外吸收光谱进行研究,结果显示溶剂的极性对化合物 a, b 和 c 的荧光性能和紫外吸收性能均具有较大影响,表明三个化合物均具有较明显的溶致变色行为,具有作为分子探针探测外部环境极性大小的潜能。

References

- [1] Borowicz P, Herbich J, Kapturkiewicz A, et al. *Chemical Physics*, 1999, 244(244): 251.
- [2] Herbich J, Kapturkiewicz A, Nowacki J, et al. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2001, 3(3): 2438.
- [3] Justin Thomas K R, Lin J T, Velusamy M, et al. *Advanced Functional Materials*, 2004, 14(1): 83.
- [4] Moss K C, Bourdakos K N, Bhella V, et al. *Journal of Organic Chemistry*, 2010, 75(20): 6771.
- [5] Kapturkiewicz A, Jerzy Herbich A, Karpiuk J, et al. *Journal of Physical Chemistry A*, 1997, 101(12): 2332.
- [6] Jiang W, Sun Y, Wang X, et al. *Dyes & Pigments*, 2008, 77(1): 125.
- [7] Wang L, Shi Y, Zhao Y, et al. *Journal of Molecular Structure*, 2014, s1056-1057(1): 339.
- [8] HUANG Bin, DAI Yu, BAN Xin-xin, et al(黄斌, 代钰, 班鑫鑫, 等). *Acta Physico-Chimica Sinica(物理化学学报)*, 2015, 31(8): 1621.
- [9] WANG Xiao-hong, WANG Xiao-mei, YANG Xing-huai, et al(王晓宏, 王筱梅, 杨兴淮, 等). *Journal of Functional Materials(功能材料)*, 2010, 41(7): 1211.
- [10] Zhou H, Zheng Z, Xu G, et al. *Dyes & Pigments*, 2012, 94(3): 570.
- [11] Maragani R, Misra R. *Tetrahedron*, 2014, 70(21): 3390.
- [12] Tao S, Zhou Y, Lee C S, et al. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(37): 14603.
- [13] Li W, Liu D, Shen F, et al. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22(13): 2797.
- [14] Tang S, Li W, Shen F, et al. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 22(10): 4401.
- [15] Kwon J, Kim M K, Hong J P, et al. *Organic Electronics*, 2010, 11(7): 1288.
- [16] Reichardt C. *Chemical Reviews*, 1994, 94(8): 416.
- [17] Jessop P G, Jessop D A, Fu D, et al. *Cheminform*, 2012, 43(35): 1245.
- [18] GAO Hong, CHEN Shan-shan, SONG Zhan-qian, et al(高宏, 陈姗姗, 宋湛谦, 等). *Chemistry and Industry of Forest Products(林产化学与工业)*, 2014, 34(3): 1.
- [19] Lee C, Yang W, Parr R G. *Phys. Rev. B Condens. Matter.*, 1988, 37(2): 785.
- [20] Becke A D. *Journal of Chemical Physics*, 1993, 98(7): 5648.
- [21] Gao H, Chen S, Rao X, et al. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 2013, 23(7): 2254.

Synthesis, Spatial Configuration and Spectral Properties of Donor-Acceptor Molecules with Dehydroabiatic Acid Triarylamine as Donors

TAN Guan-ni¹, GAO Hong^{1,2*}, SONG Jie³, SHANG Shi-bin^{1,2}, SONG Zhan-qian^{1,2}

1. Institute of Chemical Industry of Forest Products, Chinese Academy Forestry; National Engineering Lab for Biomass Chemical Utilization; Key and Open Lab of Forest Chemical Engineering, SFA; Key Lab of Biomass Energy and Material, Nanjing 210042, China
2. Research Institute of Forestry New Technology, Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091, China
3. Department of Chemistry and Biochemistry, University of Michigan-Flint, Flint, MI 48502, USA

Abstract Three compounds 4-naphthyltriphenylamine(a), methyl 13-[N,N-(4-naphthylphenyl)-phenyl]aminodeisopropyldehydroabietate(b) and methyl 13-[N,N-Bis(4-naphthylphenyl)]aminodeisopropyldehydroabietate(c) were synthesized by esterification, bromine reaction, nitration reaction, reduction reaction and C-N coupling reaction using triphenylamine and dehydroabiatic acid respectively. Their structures were characterized by ¹H MNR, ¹³C MNR, and MS. In order to study the relationship between structures and spectral properties of compounds, molecular configuration of compounds were optimized by DFT/B3LYP using Gaussian 09, then their bond lengths, bond angles, and dihedral angles were obtained and compared. The results show that the introduction of dehydroabiatic acid skeletons and naphthalene rings affect the coplanarity and the introduction of naphthalene rings increase their conjugated degree. Their fluorescence emission spectra and UV absorption spectra in five solvents with decreasing polarity, such as methanol, dioxane, THF, dichloromethane and cyclohexane were also studied. The results show that the maximum fluorescence emission wavelengths of compounds differ greatly in different polar solvents. The fluorescence emission wavelength is the largest in methanol, and which is the smallest in cyclohexane, however, the fluorescence emis-

sion wavelengths are not increase with increasing polarity, the fluorescence emission wavelengths of compounds have large degree of blue-shift in dichloromethane, THF and dioxane with increasing polarity. In the same solvent, the maximum fluorescence emission wavelengths of compounds b and c were red-shift relative to compound a, the red-shift degree of compound c was similar to that of compound b. In UV absorption spectra, the maximum absorption wavelengths of compounds a, b and c in different polar solvents are also different. In 200~250 nm range, their maximum absorption wavelengths have big shift in dichloromethane from which is in other four solvents, but in 300~350 nm range, their maximum absorption wavelengths have big shift in methanol, and they have almost the same wavelengths in five solvents in 250~300 nm range. In the same solvent, their maximum absorption wavelengths in 300~350 nm range differ greatly, and compound c has a big red-shift (26 nm) from a. Combining with the structural optimization datas, it shows that the conjugated degree of compounds has a great effect on the fluorescence emission spectra and the UV absorption spectra, however, coplanarity affects the fluorescence emission spectra of compounds significantly. The differences in fluorescence emission spectra and UV absorption spectra of compounds a, b and c in different polar solvents indicate that three compounds have significant solvatochromism effect, which means they have potential to be used as fluorescent probes in different polar environment.

Keywords Dehydroabiatic acid-based triarylamine; D-A structure; Synthesis; Spatial configuration; Spectral property

(Received May 31, 2018; accepted Oct. 12, 2018)

* Corresponding author

第 21 届全国分子光谱学学术会议暨 2020 年光谱年会 (第一轮通知)

由中国光学学会和中国化学会主办的“第 21 届全国分子光谱学学术会议”暨由中国光学学会光谱专业委员会主办的“2020 年光谱年会”将于 2020 年 5 月 15—18 日在成都召开,会议由四川大学分析测试中心承办。

本次大会将秉承前 20 届分子光谱学学术会议之宗旨,以期形成自由研讨的学术氛围,让思想撞击出火花,使创造力泉涌。本次大会也将是我国光谱科学工作者的又一次盛会,将全力展示我国在光谱及相关领域的最新研究进展及取得的成果,增进广大光谱科学工作者及其支持光谱事业人们间的交流与合作,促进我国光谱事业的发展。届时大会组委会将邀请国内外光谱及相关领域的院士、知名专家学者到会作大会报告,同时会议还将组织各类专题讨论和学术交流。

征文范围

分子光谱理论研究,红外光谱、拉曼光谱、荧光光谱、磷光光谱、紫外-可见吸收光谱、化学发光等光谱技术在物理、化学、生物、材料科学、表面/界面科学、医药、环境、工业过程、催化学、地学、农林及其他领域的基础理论与应用研究的最新科研成果。

原子光谱、激光光谱、光谱成像等各类光谱技术的最新理论和应用研究成果,同时也欢迎光谱相关技术(如质谱、核磁共振等)的最新应用和研究成果。

论文摘要要求

1. 论文内容必须是未在期刊杂志上发表过或其他全国或国际会议宣读过。
2. 提交论文扩展摘要 1 份,纸张大小用 A4 纸版式(用 Office word 软件排版,页边距为 2 cm,单倍行距)。
3. 扩展摘要按以下顺序排版:文题(三号黑体居中);作者(四号仿宋居中);单位(小四号宋体居中,含所在省市、邮政编码、电子邮址(如有));论文的创新性,研究意义与结果(五号宋体);关键词和主要参考文献(自版芯左起,五号宋体)。文稿中可穿插主要论据的图、表和照片,图题、图注和表题、表注一律用英文表述。摘要的字数,包括图,表,参考文献,总共不能超过 2 个页面。
4. 具体投稿要求可参看模板及《光谱学与光谱分析》征稿简则。稿件一经录用,将由《光谱学与光谱分析》以增刊或会议论文集形式发表。论文摘要模板请参考: <http://www.sinospectroscopy.org.cn/uploads/newsfile/20110928105323.doc>
5. 论文摘要截稿日期:2019 年 12 月 30 日。

(下转 2099 页)

the pollution degree of heavy metals Cu^{2+} and Pb^{2+} to maize plants was inversed and predicted.

Keywords Hyperspectral remote sensing; Maize leaf; Heavy metal pollution; Spectral weak information; Spectral analysis

(Received Mar. 27, 2018; accepted Jul. 9, 2018)

* Corresponding author

(上接 2090 页)

论文摘要提交方式

欢迎大家通过网站提交论文, 请您注册登陆中国光谱网(<http://www.sinospectroscopy.org.cn>), 在主页会议会展栏目下本次会议通道, 点击会议投稿按提示要求上传您的论文摘要。论文摘要将采用网上评审的方式, 你可在网上浏览对您论文的评审结果和修改意见。若通过电子邮件方式提交论文, 请发往: atcpubs@scu.edu.cn。

论文摘要提交具体步骤:

1. 请您在光谱网上(<http://www.sinospectroscopy.org.cn>)用真实姓名注册, 已经注册的用户, 请修正和完善您的个人信息。
2. 点击光谱网会议会展栏目, 选择《第 21 届全国分子光谱学学术会议暨 2020 年光谱年会》。
3. 点击会议基本情况下的会议快捷通道中的“会议投稿”。
4. 输入用户名和密码登陆, 在页面下选择稿件提交。
5. 按照提示提交稿件。

报告形式

为充分利用会议学术交流的效率, 会议仍采用“口头报告”和“墙报展示”两种方式进行学术交流。无论是口头报告还是墙报展示, 均属大会同等学术交流。为尊重个人意见和便于组委会的安排, 请大家在会议注册时, 提交“口头报告”或“墙报”的题目。为了鼓励博士、硕士研究生积极参与学术交流活动, 本次会议将继续设立“优秀青年论文奖”和“优秀墙报奖”, 表彰那些研究水平高、能突出研究内容要点、条理清晰的“口头报告”和“墙报”, 大会将给获奖作者颁发优秀论文证书和奖金。同时会议还将邀请国内外知名专家学者就光谱有关学术领域的前沿热点问题作大会报告和主题报告。

主要报告形式有:

1. 大会邀请报告: 主要邀请国内外知名专家学者报告光谱分析的前沿技术在各个领域的最新研究进展。
2. 主题邀请报告: 本次会议将选择光谱技术的热点应用领域, 开设多个专题论坛, 邀请在该领域的知名专家作论坛主题报告。
3. 青年论坛报告: 为博士、硕士研究生开设交流平台, 并评选“优秀青年论文奖”。
4. 口头报告和墙报展示: 作为本次会议的主要交流和展示形式。会议统一安排墙报讲解时间, 希望作者按时到位讲解。

重要时间

论文截稿日期: 2019 年 12 月 30 日

第二轮会议通知: 2019 年 10 月(开通会议注册系统)

第三轮会议通知: 2020 年 4 月

会议召开期: 2020 年 5 月 15—18 日

会议组织机构、注册费及缴纳方式、宾馆住宿介绍及住房预定等信息近期将在会议主页上发布, 请您经常浏览光谱网上会议主页, 了解会议筹备情况和会议具体安排。网址: <http://www.sinospectroscopy.org.cn>

产品展示

会议热忱邀请国内外仪器厂商前来展示分子光谱(红外、近红外、拉曼、荧光等)、原子光谱等各类光谱仪以及质谱、核磁等其它相关仪器设备。我们将在本次会议的网站和会议现场提供展出场所, 希望各厂商充分利用这次机会展示自己的最新产品。

(下转 2135 页)