

## 水杨酰苯胺衍生物分子内电荷/质子转移荧光\*

张焯 郭琳 江云宝

(厦门大学化学系, 现代分析科学教育部重点实验室, 厦门 361005)

**摘要** 将苯甲酰苯胺(BA)类电荷转移(CT)反应基团耦合到具有激发态分子内质子转移(ESIPT)反应通道的水杨酸(SA)分子中, 设计合成了苯胺对/间位取代的水杨酰苯胺及其羟基甲基化衍生物邻甲氧基苯甲酰苯胺, 考察了环己烷、乙醚、乙腈和甲醇中两类水杨酰苯胺衍生物吸收光谱和荧光光谱的溶剂效应和取代基效应. 结果表明, 水杨酰苯胺的荧光为SA-型质子转移(PT)荧光, 对取代基的依赖性较小; 当电子给体苯胺基的给电子能力提高时, 如*N*-甲基水杨酰苯胺分子, 其荧光为BA-型CT荧光. 而羟基甲基化后的衍生物邻甲氧基苯甲酰苯胺则表现出与BA类似的荧光光谱特性, 具有明显的取代基效应. 认为水杨酰苯胺衍生物的激发态存在着相互竞争的BA-型CT和SA-型PT通道, 二者可经苯胺基上取代基的电子效应调控.

**关键词:** 苯甲酰苯胺, 水杨酰苯胺, 电荷转移, 质子转移, 取代基效应, 溶剂效应

**中图分类号:** O644

光诱导激发态电子/电荷转移(electron/charge transfer, ET/CT)和质子转移(proton transfer, PT)是生命体与自然界的两个重要的基本过程. 通过研究模型化合物的光物理行为有助于认识和理解这些基本过程, 相关研究已成为目前光化学领域的前沿课题之一<sup>[1-4]</sup>.

苯甲酰苯胺(BA)及其衍生物在非极性溶剂中发射双重荧光, 是一类具有分子内电荷转移(CT)特征的荧光体, 其长波长荧光发射态亦曾被认为系质子转移(PT)态<sup>[5-6]</sup>. 最近, 我们<sup>[7-12]</sup>提出通过改变BA分子中电子给体/受体得失电子能力的方法分析其长波长荧光发射态的CT特征, 向苯甲酰基和苯胺基上引入不同的取代基来改变电子给体和受体的电子得失能力, 将荧光发射能量与取代基Hammett常数( $\sigma$ )关联, 给出了BA衍生物长波长荧光发射态为电荷转移(CT)态的直接光谱证据<sup>[7]</sup>.

水杨酸衍生物是研究激发态分子内质子转移(excited state intramolecular proton transfer, ESIPT)反应的重要模型分子<sup>[4, 13]</sup>. 研究表明, ESIPT过程中电子的离域与重排相伴而生, 致使激发态偶极矩产生较大变化. 因此, 将BA的CT反应基团耦合至水杨酸分子中, 研究水杨酰苯胺衍生物的荧光性质及其取代基效应, 并与BA的相应性质比较, 可分别

给出CT和PT荧光的取代基效应. 为此, 设计合成了水杨酰苯胺(1, 图1)及其羟基甲基化衍生物(2, 图1), 通过比较其在环己烷、乙醚、乙腈和甲醇中的吸收光谱和荧光光谱, 考察了取代基对激发态PT和CT的调控作用.

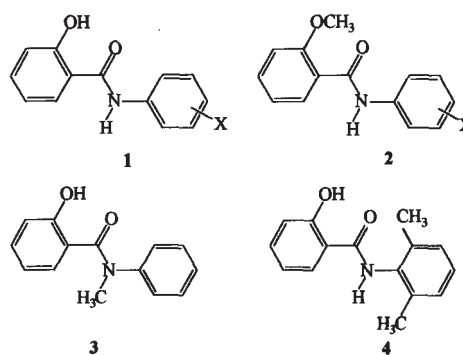


图1 水杨酰苯胺(1), 邻甲氧基苯甲酰苯胺(2), *N*-甲基水杨酰苯胺(3)和2',6'-二甲基水杨酰苯胺(4)的分子结构

Fig. 1 Structures of salicylanilides (1), *o*-methoxybenzanilides (2), *N*-methylsalicylanilide (3) and 2',6'-dimethylsalicylanilide (4) substituents (X) in 1 and 2: *p*-OCH<sub>3</sub> (a), *p*-CH<sub>3</sub> (b), *m*-CH<sub>3</sub> (c), H (d), *p*-Cl (e), *m*-Cl (f), *p*-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (g)

2003-12-30 收到初稿, 2004-04-12 收到修改稿. 联系人: 江云宝 (E-mail: ybjiang@xmu.edu.cn; Tel: 0592-2185662). \*国家自然科学基金(20175020)、福建省自然科学基金(D0220001)、教育部优秀青年教师奖励计划(2001)和德国大众基金(1/77 072)资助项目

## 1 实验部分

环己烷、乙醚、乙腈和甲醇等有机溶剂均为分析纯。光谱测试前经重新蒸馏纯化,并经荧光光谱检测在所选用的激发波长范围内无荧光杂质。

吸收光谱在 Varian Cary 300 紫外可见吸收光谱仪上记录;校正荧光光谱在 Hitachi F-4500 荧光光谱仪上测绘,激发和发射单色器狭缝均为 5 nm,扫描速率为  $240 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。光谱测绘均使用 1 cm 石英液池。测试溶液浓度为  $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

水杨酰苯胺衍生物 1、2、3 和 4 由相应的苯甲酰氯与取代苯胺于无水乙醚中室温反应制备。所得固体产物分别用  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的氢氧化钠和盐酸溶液洗涤,丙酮重结晶,并经红外光谱(Nicolet AVATAR FTIR 360 红外光谱仪)和核磁共振(Varian Unity<sup>+</sup> 核磁共振仪 500 MHz, DMSO- $d_6$ , TMS 内标)鉴定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 溶剂效应

图 2 所示为环己烷(CHX)、乙醚(DEE)、乙腈(ACN)和甲醇(MeOH)中 1d(X=H, 图 1)的吸收和荧光光谱。1d 在上述四种溶剂中的吸收光谱含有两个主要吸收带,分别位于 270 和 315 nm,摩尔吸光系数在  $10^4 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$  数量级,说明均系  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁吸收。溶剂从 CHX 改变至 ACN 极性提高时,315 nm 处吸收峰略有蓝移,而在质子性溶

剂 MeOH 中显著蓝移,意味着存在分子内氢键<sup>[14]</sup>;与此同时 270 nm 处吸收峰几乎未见变化。1d 的荧光峰位置在 CHX、DEE 和 ACN 中变化甚微,位于约 470 nm,在 MeOH 中则显著蓝移至 426 nm(图 2)。CHX 中 1d 的荧光量子产率为 0.03,较苯甲酰苯胺的(0.002)高约一个数量级<sup>[7,15]</sup>。显然,1d 与苯甲酰苯胺的荧光发射态性质不同,后者的长波长 CT 荧光随溶剂极性提高而红移,在质子性溶剂如 MeOH 中已被完全猝灭<sup>[7,12]</sup>。因此,1d 的荧光发射态可能类似于水杨酰胺,亦为 PT 态。

羟基甲基化的衍生物 2d(X=H, 图 1)和 2g(X=p-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, 图 1)在 CHX、DEE 和 ACN 中的吸收光谱和荧光光谱示于图 3。CHX 中 2d 的吸收光谱与苯甲酰苯胺类似,最大吸收波长为 280 nm,但前者光谱中具有明显的振动结构,可能系邻位甲氧基的引入降低了分子对称性所致<sup>[16]</sup>;随着溶剂极性增强,不同振动吸收的相对强度有所改变,但吸收光谱整体变化甚微。2d 与 1d 的吸收光谱相比,前者光谱中 315 nm 处的吸收峰与其分子中的羟基形成分子内氢键有关,而 270 nm 处的吸收应属于苯甲酰苯胺基骨架的吸收。CHX 中 2d 位于 506 nm 的长波长荧光,DEE 中发生红移并被严重猝灭,ACN 和 MeOH 中则已被完全猝灭。图 3 给出的系苯胺对位酯基取代的衍生物 2g 的荧光光谱。溶剂由 CHX 改变为 ACN 时,2g 的荧光光谱红移约 70 nm,表明其发射态的 CT 特征。由于 2g 与苯甲酰

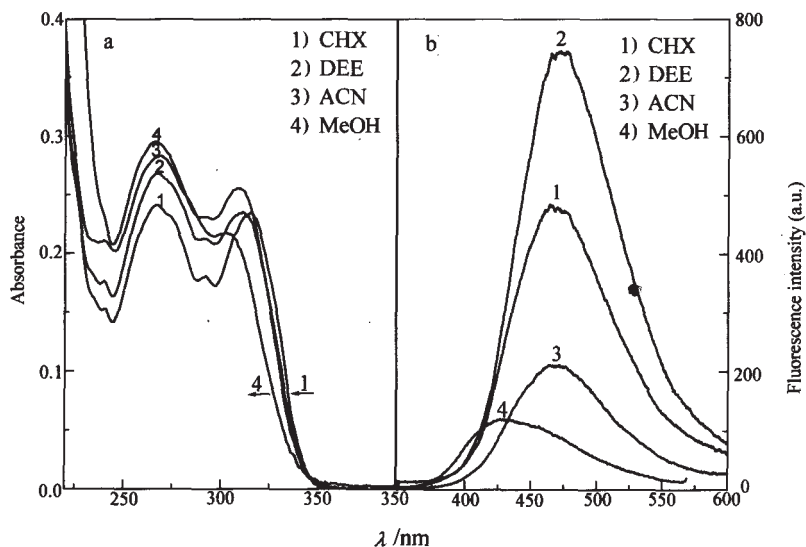


图 2 CHX、DEE、ACN 和 MeOH 中 1d 的吸收光谱(a)和荧光光谱(b)

Fig. 2 Absorption (a) and fluorescence (b) spectra of 1d in CHX, DEE, ACN, and MeOH  
1d is salicylanilide.

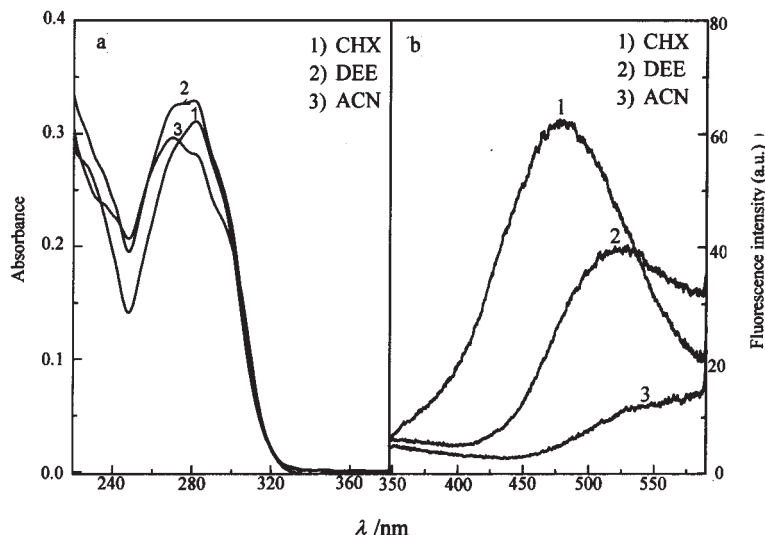


图3 CHX、DEE 和 ACN 中 2d 的吸收光谱(a)和 2g 的荧光光谱(b)

Fig. 3 Absorption spectra of 2d (a) and fluorescence spectra of 2g (b) in CHX, DEE and ACN

2d is *o*-methoxybenzanilide; 2g is 2-methoxy-4'-methoxycarbonylbenzanilide.

苯胺类似的分子结构和光谱行为,可合理地将其长波长荧光发射态归属为 BA-型 CT 态.因此,羟基甲基化后的衍生物 2 的荧光发射态与母体 1 的不同.

为了阐明 1 的荧光发射态本质,考察了其模型化合物水杨酰胺的吸收和荧光光谱.实验发现<sup>[17-19]</sup>,CHX 中水杨酰胺的最大吸收位于 310 nm,随溶剂极性增强吸收峰显著蓝移,表明 1 的吸收光谱中 315 nm 处的吸收峰源于水杨酰基分子内氢键结构,与水杨酸(SA)衍生物的吸收峰位置相近.CHX 中水杨酰胺的荧光峰位于 450 nm,为典型的 SA-型 PT 荧光;在非质子性溶剂中该荧光峰随溶剂极性增强略微蓝移,但在质子性溶剂 MeOH 中则显著蓝移,后者系由于荧光体与溶剂的分子间氢键阻断了荧光体自身的分子内氢键所致.将 1 和水杨酰胺长波长荧光发射能量和光谱的半峰宽(FWHM)与溶剂极性参数( $f-f'$ )关联,二者的荧光光谱参数变化趋势类似,半峰宽值接近且变化较小.因此,可以认为 1 的荧光发射主要源于 SA-型 PT 态,而不包含 BA-型 CT 荧光或 CT 荧光贡献较小.

## 2.2 取代基效应

以上溶剂效应研究表明,1d 和 2d( $X=H$ ,图 1)的长波长荧光分别为 SA-型 PT 荧光和 BA-型 CT 荧光.为了进一步阐明 1 的荧光发射态本质,考察了水杨酰苯胺衍生物 1 和 2 的荧光光谱的取代基效应.实验发现,1 的其它衍生物的吸收光谱与 1d

类似,含有位于 270 nm 和 310 nm 的两个主要吸收带,取代基对吸收光谱的影响甚微,可见取代基的引入对其基态结构并无明显影响;随溶剂极性增强,270 nm 处吸收峰变化甚微,310 nm 处吸收峰蓝移;在 MeOH 中则显著蓝移,意味着 1 分子中存在分子内氢键.2 的其它衍生物在 CHX 和 DEE 中的吸收光谱与 2d 的类似,约 280 nm 处有一吸收峰,且具有较为清晰的振动结构,后者可能系由于邻位甲氧基降低了分子的对称性之故<sup>[16]</sup>;取代基对 2 的吸收光谱影响甚微.类似地,可以认为它们的基态结构未因取代基的引入而发生明显变化.

图 4 为 CHX 中 1 和 2 的荧光光谱.CHX 中 1 系列衍生物(除 1a)的荧光发射峰均位于约 470 nm,受取代基影响甚微;极性较强的溶剂如 DEE 和 ACN 中的取代基效应亦较弱;但在质子性溶剂 MeOH 中几乎所有衍生物的荧光均明显蓝移至约 430 nm,与水杨酰胺的荧光性质变化类似,支持了 1 的荧光发射态为 PT 态的指认.需要指出的是,苯胺基对位为具有较强推电子能力的取代基时( $X=p-OCH_3$ ),1a 在 CHX 中的荧光峰位于 518 nm,较 1b~1g 的荧光红移约 50 nm(图 4),与相应的 BA 衍生物的荧光峰位置(541 nm)接近.我们认为,可能由于 1a 分子中取代基( $p-OCH_3$ )的强推电子能力促进了该分子的 BA-型 CT 反应.因此,在 CHX 中观察到的较长波长荧光实际上应为 CT 荧光.与 1 不同,2 系列衍生物的荧光光谱与 BA 的类似,

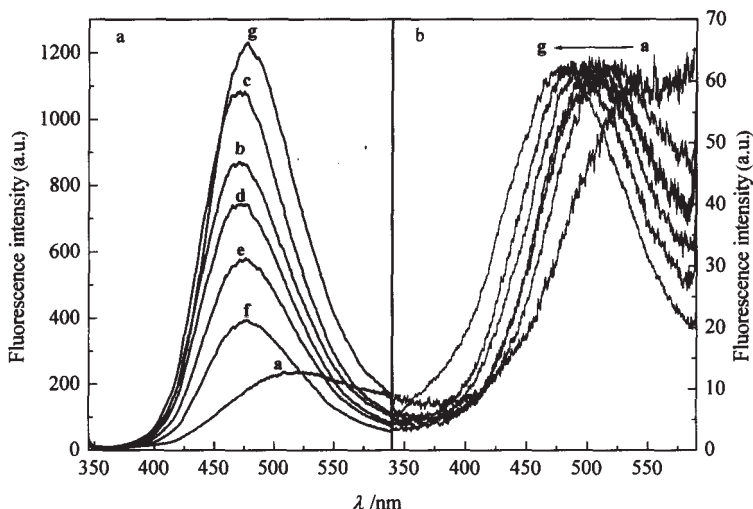


图 4 水杨酰苯胺衍生物 1(a)和 2(b)在 CHX 中的荧光光谱

Fig. 4 Fluorescence spectra in CHX of 1 (a) and 2 (b) with varied substituent at the anilino moiety

Excitation wavelength is 300 nm; 1 are salicylanilides; 2 are *o*-methoxybenzanilides; a ~ g are derivatives with varied substituents (Fig. 1).

CHX 中 2 系列衍生物位于 500 nm 左右的荧光随取代基拉电子能力的提高而蓝移(图 4)。例如,对位甲基取代的衍生物 2b 的荧光发射峰位于 525 nm,对位酯基取代的衍生物 2g 的荧光发射峰蓝移至 475 nm。表明 2 的荧光发射态为 CT 态,分子中取代基位于其电子给体部分。极性稍强的乙醚中 2 的荧光光谱红移,并且多数衍生物的荧光已被完全猝灭。进一步说明 2 的长波长荧光发射态为 CT 态,与 BA 类似。

*N*-甲基苯胺具有较苯胺强的给电子能力,作为 1 系列衍生物的电子给体时应促进 1 的 BA-型 CT

反应;而 2,6-二甲基苯胺由于立体位阻原因,其给电子能力降低,当削弱 1 的 BA-型 CT 反应<sup>[11,20]</sup>。因此,若 1 的激发态存在相互竞争的 BA-型 CT 和 SA-型 PT 反应通道,则模型化合物 3 和 4(图 1)在 CHX 中应分别发射 BA-型 CT 和 SA-型 PT 荧光。如图 5 所示,CHX 中 3 的荧光发射峰位于 510 nm,DEE 中红移至 550 nm,在 ACN 和甲醇中荧光则被严重猝灭,表明其发射态的 CT 特征。CHX 中 4 的荧光峰位于 465 nm,随溶剂极性增强略微蓝移,但在甲醇中显著蓝移至 445 nm,且在 CHX 中的荧光量子产率与 1 的接近,可见其荧光性质与水杨酰胺

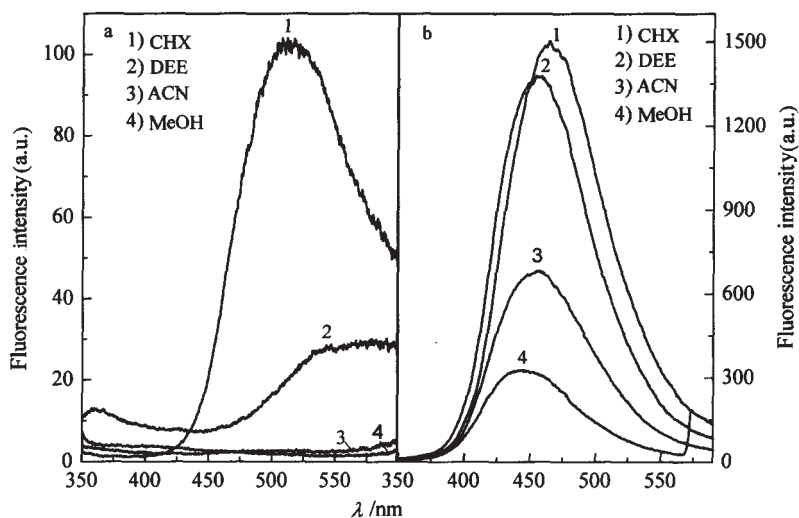


图 5 CHX、DEE、ACN 和 MeOH 中 3(a)和 4(b)的荧光光谱

Fig. 5 Fluorescence spectra of 3 (a) and 4 (b) in CHX, DEE, ACN and MeOH

3 is *N*-methylsalicylanilide and 4 is 2',6'-dimethylsalicylanilide.

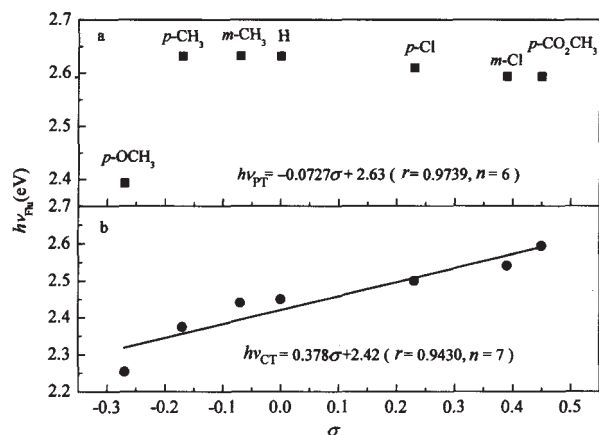


图 6 CHX 中 1(a)和 2(b)系列水杨酰苯胺衍生物的  
荧光发射能量与取代基 Hammett 常数的关系曲线

Fig. 6 Plots of emission energies of 1 (a) and 2 (b)  
in CHX vs Hammett substituent constant

1 are salicylanilides, 2 are *o*-methoxybenzanilides;  $r$  is the correlation coefficient, and  $n$  is the number of correlated points.

相类似, 发射态可归属为 SA-型 PT 态. 模型分子的荧光光谱性质表明, 1 的激发态存在相互竞争的 BA-型 CT 和 SA-型 PT 通道, 二者可由取代基的电子效应调控.

已知 CT 荧光发射能量与取代基 Hammett 常数  $\sigma$  之间存在如式(1)所示的定量关系<sup>[7]</sup>:

$$h\nu_{\max}(\text{CT}) = -2.303RT\rho\sigma + E_{0,0} - \delta E_{\text{rep}} + C' \quad (1)$$

$\delta E_{\text{rep}}$  为基态排斥能(与基态结构相关的物理量),  $E_{0,0}$  为局部激发态能量,  $\sigma$  为取代基 Hammett 常数,  $\rho$  为反应常数,  $R$  与  $T$  分别为气体常数和绝对温度,  $C'$  为常数. 1 和 2 系列衍生物的吸收光谱受取代基影响较小, 意味着可合理地假设式(1)中的  $E_{0,0}$  和  $\delta E_{\text{rep}}$  项为常数. 因此, 可依据式(1)分析二者的荧光发射态的 CT 特征. 将 1 和 2 在 CHX 中的荧光发射能量与取代基 Hammett 常数<sup>[21]</sup>关联, 发现二者表现出明显不同的相关性(图 6). 1 系列衍生物中除 *p*-OCH<sub>3</sub> 取代的衍生物 1a 在 CHX 中的荧光“异常”红移外, 其它分子的荧光发射能量在 CHX、DEE 和 ACN 中受取代基影响甚微, 与取代基 Hammett 常数无明显相关性; 在质子性溶剂 MeOH 中荧光光谱明显蓝移, 但与取代基常数仍无相关性. 可见, 1 系列衍生物分子内 PT 荧光对取代基和溶剂的依赖性较小. 但 CHX 中 2 的荧光发射能量与取代基 Hammett 常数间存在线性自由能关系(图 6), 斜率为 +0.378 eV, 与苯甲酰苯胺的相

应值 +0.361 eV 相近, 表明 2 的荧光为 BA-型 CT 荧光, 对溶剂和取代基均具有灵敏的依赖性.

### 3 结论

设计合成了含有苯甲酰苯胺类 CT 反应基团的水杨酰苯胺衍生物 1, 考察了其在 CHX、DEE、ACN 和 MeOH 中的吸收光谱和荧光光谱的溶剂效应和取代基效应. 该系列衍生物存在着分子内氢键, 在非质子性溶剂中荧光光谱受溶剂极性和取代基的影响较小, 荧光量子产率较 BA 高出约一个数量级, 但在 MeOH 中荧光光谱显著蓝移, 与水杨酰胺的荧光光谱变化趋势类似, 表明其荧光发射态为 SA-型 PT 态. 当分子中的电子给体苯胺基的给电子能力提高(如 3)时, 荧光光谱随溶剂极性增强而显著红移, 量子产率下降, 其荧光发射态体现出 BA-型 CT 特征. 因此, 1 的激发态包含 SA-型 PT 和 BA-型 CT 反应通道, 两者可由取代基的电子效应调控, 但主要为 SA-型 PT 态. 取代基对水杨酰苯胺衍生物 1 的 PT 荧光几乎无影响.

### References

- Grabowski, Z. R.; Rotkiewicz, K.; Rettig, W. *Chem. Rev.*, **2003**, *103*: 3899
- Stubbe, J.; Nocera, D. G.; Yee, C. S.; Chang, M. C. Y. *Chem. Rev.*, **2003**, *103*: 2167
- Hammes-Schiffer, S. *Chem. Phys. Chem.*, **2002**, *3*: 33
- Formosinho, S. J.; Arnaut, L. G. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **1993**, *75*: 1
- Zhang, X.; Liu, L. H.; Jiang, Y. B. *Photographic Sci. & Photochem.*, **2002**, *20*(4): 283 [张焯, 刘力宏, 江云宝. 感光科学与光化学(*Ganguang Kexue yu Guanghuaxue*), **2002**, *20*(4): 283]
- Tang, G. Q.; MacInnis, J.; Kasha, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*: 2531
- Zhang, X.; Sun, X. Y.; Wang, C. J.; Jiang, Y. B. *J. Phys. Chem. A*, **2002**, *106*: 5577
- Zhang, X.; Wang, C. J.; Liu, L. H.; Jiang, Y. B. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*: 12432
- Zhang, X.; Ma, L. H.; Sun, X. Y.; Wang, C. J.; Li, Z.; Wu, F. Y.; Jiang, Y. B. *Chem. J. Chin. Univ.*, **2002**, *23*(9): 1701 [张焯, 马丽花, 孙向英, 王朝杰, 黎朝, 吴芳英, 江云宝. 高等学校化学学报(*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **2002**, *23*(9): 1701]
- Zhang, X.; Liu, C. H.; Liu, L. H.; Wu, F. Y.; Guo, L.; Sun, X. Y.; Wang, C. J.; Jiang, Y. B. *Org. Biomol. Chem.*, **2003**, *1*: 728
- Liu, C. H. Master Dissertation. Xiamen: Xiamen University, 2002

- [刘春华. 硕士学位论文. 厦门: 厦门大学, 2002] *Chem. Chem. Phys.*, **2003**, *5*: 998
- 12 Zhang, X. Ph. D. Dissertation. Xiamen: Xiamen University, 2003 17 Weller, A. *Z. Elektrochem.*, **1956**, *60*: 1144
- [张焯. 博士学位论文. 厦门: 厦门大学, 2003] 18 Weller, A. *Prog. React. Kinet.*, **1961**, *1*: 187
- 13 Arnaut, L. G.; Formosinho, S. J. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **1993**, *75*: 21 19 Friedrich, D. M.; Wang, Z.; Joly, A. G.; Peterson, K. A.; Callis, P. R. *J. Phys. Chem. A*, **1999**, *103*: 9644
- 14 Suezawa, H.; Hirota, M.; Yuzuri, T.; Hamada, Y.; Takeuchi, I.; Sugiura, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2000**, *73*: 2335 20 Azumaya, I.; Kagechika, H.; Fujiwara, Y.; Itoh, A.; Yamaguchi, K.; Shudo, K. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*: 2833
- 15 Lewis, F. D.; Long, T. M. *J. Phys. Chem. A*, **1998**, *102*: 5327 21 Hansch, C.; Leo, A.; Taft, R. W. *Chem. Rev.*, **1991**, *91*: 165
- 16 Rotkiewicz, K.; Rettig, W.; Detzer, N.; Rothe, A. *Phys.*

## Intramolecular Charge Transfer and Proton Transfer Fluorescence of Salicylanilides\*

Zhang Xuan Guo Lin Jiang Yun-Bao

(Department of Chemistry and the Ministry of Education Key Laboratory of Analytical Sciences, Xiamen University, Xiamen 361005)

**Abstract** The intramolecular charge transfer (CT) reaction known to occur in benzanilide (BA) derivatives was coupled to salicylic acid (SA) for understanding the substituent effect on the proton transfer fluorescence in comparison with that on the CT fluorescence. A series of salicylanilides **1**, in which the SA structural framework was incorporated in the electron acceptor moiety of the BA-like CT fluorophore, were designed and their absorption and fluorescence spectra were investigated in aprotic solvents CHX, DEE, and ACN and a protic solvent MeOH. It was found that **1** exhibited a long-wavelength emission at 470 nm in CHX that scarcely shifted when solvent changed from DEE to ACN of increasing polarity, whereas it drastically shifted to blue at ca 430 nm in protic solvent MeOH. It was therefore made clear that the emission of **1** was different from that of benzanilide, the latter being highly sensitive to solvent polarity. With **2**, the *o*-OH methylated derivatives of **1**, long-wavelength fluorescence emission with similar solvent dependence to that of benzanilides was observed. These facts suggested that the emission from **1** originated from the SA-like PT state while that of **2** from the BA-like CT state. The substituent effect on the emission of **1** and **2** with *p*- or *m*-substituent at the anilino phenyl ring was examined. Results showed that, whereas the emission of **1** scarcely varied, that of **2** dramatically shifted to the blue with increasing electron-withdrawing ability of the substituent. The emission energies of **2** in CHX were found to be correlated linearly to the Hammett constants of the substituents with a slope of +0.378 eV, close to +0.361 eV observed for benzanilides. It was concluded that the emission of **1** originated from the PT state that showed practically no dependence on solvent polarity and substituent at the proton acceptor moiety.

**Keywords:** Benzanilide, Salicylanilide, Charge transfer, Proton transfer, Substituent effect, Solvent effect

Received: December 30, 2003; Revised: April 12, 2004. Correspondent: Jiang Yun-Bao (E-mail: ybjiang@xmu.edu.cn; Tel: 0592-2185662).

\* The Project Supported by NSFC (20175020), NSF of Fujian Province (D0220001), EYTP of the Ministry of Education of China and German VolkswagenStiftung (I/77 072)