[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201302064

www.whxb.pku.edu.cn

红移型 Cu(II) 离子比率荧光探针的光物理性质

崔俐丽 周丹红* 李苗苗

(辽宁师范大学化学化工学院功能材料化学研究所, 辽宁 大连 116029)

摘要: 应用密度泛函理论(DFT)及含时密度泛函理论(TDDFT)方法研究了 *N*-丁基-4,5-二[2-(苯胺基)乙胺基]-1,8-萘酰亚胺红移型铜离子比率荧光探针的光物理性质. 通过探针分子与金属离子结合前后的几何构型优化, 结合自然键轨道分析, 揭示了探针分子对铜离子的识别作用. 通过激发态计算阐明了光诱导分子内电荷转移(ICT)机理. 研究表明, 由于 Cu(II) 离子络合导致萘胺脱氢, 带负电荷的胺基 N 原子与萘环形成 C=N 双键, 延长了共轭体系; N 的非键电子向 Cu(II) 离子的空 *d* 轨道转移一个电子, 抑制了 Cu(II) 离子的顺磁效应所导致的荧光淬灭, 受光激发后, 共轭 N 与萘环之间发生 $n \rightarrow \pi^*$ 电子转移导致 ICT 效应和荧光红移.

关键词: 1,8-萘酰亚胺-4,5-胺基衍生物; 铜离子荧光分子探针; 分子内电荷转移; 荧光红移; 含时密度泛函理论

中图分类号: O641

Photophysical Properties of a Red-Shift Cu(II) Ratiometric Fluorescent Chemosensor

CUI Li-Li ZHOU Dan-Hong* LI Miao-Miao

(Institute of Chemistry for Functionalized Materials, College of Chemistry and Chemical Engineering, Liaoning Normal University, Dalian 116029, Liaoning Province, P. R. China)

Abstract: Density functional theory (DFT) and time-dependent DFT (TDDFT) were used to study the photophysical properties of *N*-butyl-4,5-di[2-(phenylamino)ethylamino]-1,8-naphthalimide, a ratiometric fluorescent sensor for Cu(II). The geometric structures of the compounds at the ground state were optimized by DFT. Combined with natural bond orbital (NBO) analysis, the binding characteristics of the chemosensor molecule coordinated with a Cu(II) ion were identified. The excitation states of the compounds were investigated and the internal charge transfer (ICT) mechanism was elucidated by theoretical calculations. The results indicated that the coordinated Cu(II) ion induced the dehydrogenation of naphthylamine. The negatively-charged amino N atom then formed a C=N double bond with the naphthalene ring, extending the conjugation of the system. The nonbonding electron of N was transferred to the unoccupied *d* orbital of Cu(II), preventing fluorescence quenching by paramagnetic Cu(II). It was proposed that in the excited state, $n \rightarrow \pi^*$ electron transfer from the amino N to the naphthalene ring led to internal charge transfer and resulted in the red shift of fluorescence.

Key Words: 4,5-Di(alkylamino)-1,8-naphthalimide; Copper ion fluorescent chemosensor; Internal charge transfer; Red-shift in fluorescence spectrum; Time-dependent density function theory

1 引言

铜离子在生命体系中扮演了非常重要的角色,

例如神经系统中基因的表达、蛋白质功能和结构的增强.¹⁻³ 因此, 检测水溶液和生物系统中的铜离子对

Received: November 28, 2012; Revised: February 5, 2013; Published on Web: February 6, 2013.

*Corresponding author. Email: dhzhou_lnu@163.com; Tel: +86-411-82158088; Fax: +86-411-84256858

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

于生命科学和环境科学是十分有意义的. 众所周知, Cu(II)是 d^9 结构的顺磁性离子, 有一个未填满的 d 轨道, 它可以通过电子和能量的转移将荧光团的荧光淬灭.⁴ 以前报道的大多数Cu(II)离子荧光分子探针都是荧光淬灭型.^{5,6} 近年来, 人们对比率型和荧光增强型铜离子探针的研究越来越重视.⁷⁻¹³ 1,8-萘酰亚胺类荧光分子具有共平面性, 并且分子内有较大的共轭体系, 分子结构中一端具有强的给电子基团, 另一端具有强的吸电子基团, 因此其分子结构中存在着一个大的“吸-供电子共轭体系”, 处于这样体系中的电子很易受到光的照射而发生跃迁, 从而产生荧光.¹⁴ Xu等^{15,16}合成了一系列以萘酰亚胺为荧光母体, 基于分子内电荷转移(ICT)机理的铜离子比率荧光分子探针, 其中 N -丁基-4,5-二[2-(苯胺基)乙胺基]-1,8-萘酰亚胺(**1**)为红移型铜离子比率荧光分子探针, 它与Cu(II)形成1:1稳定络合物, 最大吸收波长从419 nm红移到509 nm, 荧光发射波长由518 nm红移到592 nm. 据Xu等¹⁶推测, Cu(II)离子诱导作用使萘环共轭N原子上的H脱除, N显负电性, 增强了供电能力, 导致吸收波长和荧光波长红移. 但是关于其光物理性质和作用机理仍有待于理论证明. 密度泛函理论(DFT)和含时密度泛函理论(TDDFT)计算已广泛应用于发光体系的光物理性质和光化学性质的研究. 一些理论计算研究表明,¹⁷⁻²¹ 荧光分子中胺基N原子在激发态发生锥型向平面型的结构转换是导致ICT荧光发射的重要因素. 但是关于比率型Cu(II)荧光探针的光物理性质的理论研究尚未见报道. 本文应用DFT/TDDFT计算方法研究Cu(II)离子比率探针(**1**)的光物理特性和结构与性能关系, 主要解决以下问题: (1) 探针分子对Cu(II)离子识别的机理; (2) ICT效应产生的机理; (3) 为什么探针的荧光发射不被Cu(II)离子淬灭? 本研究结果能够从微观上解释上述问题, 为铜离子荧光探针的结构设计提供理论参考.

2 模型选取和计算方法

根据文献,¹⁶ 三个化合物的计算模型见图1. 其中**1**是探针分子结构, **2**是探针分子在Cu(II)离子诱导下脱氢后的结构, **3**是探针与Cu(II)离子1:1络合物的结构. 在实验条件下, 化合物**3**存在于含有NO₃⁻离子的中性缓冲溶液中. 根据配位场理论, 具有 d^9 组态的Cu(II)离子一般形成六配位化合物, 呈正八面体构型. 由于探针分子是四齿配体, 需要另外加入

两个NO₃⁻基团作为配体, 分别置于Cu(II)与四齿配体所形成平面的上、下位置. 采用这样的模型可以更合理地反映Cu(II)离子周围电子密度分布对轨道能级和跃迁能的影响. 我们通过前期计算发现, 不加入NO₃⁻基团的模型得到的计算结果不能够得到合理解释.

首先用DFT方法对化合物的基态几何结构进行全自由度结构优化, 化合物**1**和**2**采用闭壳层的B3LYP方法,²² 电荷和自旋多重度分别取(0, 1)和(-2, 1); 而化合物**3**中的Cu(II)阳离子属于 d^9 电子组态, 有一个未成对单电子, 因此采用开壳层的UB3LYP方法进行结构优化, 电荷和自旋多重度取(-2, 2); 所有C、H、O、N原子采用6-31G(d,p)基组, Cu原子采用LanL2DZ赝势基组. 在同样计算水平上对优化后结构进行自然键轨道(NBO)计算,²³ 完成电荷布居数分布和成键分析. 激发态计算以基态的优化构型为基础, 应用TDDFT方法^{24,25} 结合极化连续介质(PCM)模型²⁶在乙醇溶剂(实验光谱测定条件是乙醇与水的体积比为60:40¹⁶)中进行. 众所周知, TDDFT计算激发能的精度取决于所采用的泛函,²⁷⁻²⁹ 针对不同的化合物类型也没有一种通用的交换相关泛函. 为了得到更精确的能量, 我们采用了几种交换相关泛函进行TDDFT计算, 包括LSDA、BP86、MPW1PW91、B3LYP、B3PW91以及CAM-B3LYP, 结果表明LSDA和BP86方法得到的激发能与实验值最接近, 并且计算结果能够得到合理的解析. 采用杂化泛函以及长程校正泛函得到的激发能偏高. LSDA(局域自旋密度近似)与SVWN^{30,31}同义, 是Slater交换泛函与VWN相关泛函的组合. 对

图1 化合物1-3的结构示意图

Fig.1 Structures of compounds 1-3

1: fluorescent chemosensor; 2: deprotonated fluorescent chemosensor;
3: coordination complex of fluorescent chemosensor with Cu(II)

于紧凑的分子体系, LSDA 是对交换相关核的很好近似.³² 我们的测算结果表明 LSDA 泛函适合所研究的体系. BP86 泛函^{30,33} 为广义梯度近似(GGA)的交换相关泛函, 在许多 TDDFT 计算中应用. 对这两种泛函的 TDDFT 计算结果进行了讨论对比. 对 C、H、O、N 原子采用 6-311++G(*d,p*) 基组, 对 Cu 采用 LanL2DZ 赝势基组. 所有计算在 Gaussian 03 程序包³⁴和 Gaussian 09 程序包³⁵中完成.

3 结果和讨论

3.1 结构优化及 NBO 分析

三个化合物优化后的几何构型见图 2, 主要几何结构参数在表 1 列出. 从表 1 可以看出, 三个化合物中 N4—C4 的键长分别为 0.1378、0.1324 和 0.1348 nm, 说明萘胺基 N 原子脱氢后更加靠近萘环, 但是与 Cu(II) 离子络合后 N4—C4 的键长又被拉长.

在化合物 **1** 和 **2** 中, 二面角 N4N5N4'N5' 分别为 127.5° 和 130.9°, 与 Cu(II) 离子络合后, 二面角增加到 172.8°, 而二面角 N4N5CuN5' 为 176.1°, 说明这四

个 N 原子基本处于一个平面, 而 Cu(II) 离子位于平面内. Cu(II) 离子与萘胺基 N 原子的距离小于其与苯胺 N 原子的距离. 从优化的 **3** 的结构还可以看到, 两个苯胺分子面对面彼此平行, 并垂直于金属离子所在的平面.

为了进一步分析探针分子以及络合物的成键情况, 我们进行了 NBO 分析, 主要结果列于表 2. 从表中数据可知, 在化合物 **1** 中, 苯胺以及萘胺基 N 原子上都有一对非键电子占据在孤立的 *p* 轨道中, 其电子占有数为 1.74–1.82. 它们与相邻的 $\pi(\text{C}=\text{C})$ 轨道共轭, 即存在 $p(\text{N}) \rightarrow \pi^*(\text{C}=\text{C})$ 轨道的电子转移. 化合物 **2** 中萘胺基 N 原子呈 sp^2 杂化, 与萘环生成 C=N 双键, 因此 C—N 键长与化合物 **1** 相比变短(见表 1); 另有一对非键电子占据在孤立的 sp^2 杂化轨道内, 占有数为 1.89; 由于该轨道与萘环上 C—C σ 单键在同一平面内, 因此存在弱的 $n \rightarrow \sigma^*$ 电子转移作用. 此外, 萘环呈醌式结构(见图 3), 1,8 位的碳原子各带一个单电子(1.18). 苯胺 N 上各有一对孤对电子(1.72)占据在 *p* 轨道内, 并且与苯环有强的 $p \rightarrow \pi^*$ 电

图 2 优化后化合物 1–3 的结构

Fig.2 Optimized structures of compounds 1–3

表 1 化合物 1–3 基态优化后的主要几何结构参数

Table 1 Main optimized geometric parameters of compounds 1–3 in the ground state

	$L(\text{N4}-\text{C4})/\text{nm}$	$L(\text{N5}-\text{C5})/\text{nm}$	$L(\text{N4}'-\text{C11})/\text{nm}$	$L(\text{N5}'-\text{C13})/\text{nm}$	$D(\text{N4N5N4}'\text{N5}')/(\text{°})$
1	0.1378	0.1397	0.1404	0.1404	127.5
2	0.1324	0.1332	0.1366	0.1359	130.9
3	0.1348	0.1346	0.1430	0.1438	172.8
	$L(\text{Cu}-\text{N4})/\text{nm}$	$L(\text{Cu}-\text{N5})/\text{nm}$	$L(\text{Cu}-\text{N4}')/\text{nm}$	$L(\text{Cu}-\text{N5}')/\text{nm}$	$D(\text{N4N5CuN5}')/(\text{°})$
3	0.1977	0.1975	0.2190	0.2166	176.1

L is bond length, *D* is dihedral angle.

表2 化合物1-3 NBO 计算分析
Table 2 NBO analyses for compounds 1-3

	NBO donor	Natural charge/ <i>e</i>	Occupancy	NBO acceptor	$\Delta E(2)/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
1	N4($2p_z$)	-0.640	1.74	C3-C4(π^*)	170.92
	N5($2p_z$)	-0.666	1.79	C5-C6(π^*)	113.05
	N4'($2p_z$)	-0.663	1.82	C11-C12(π^*)	119.70
	N5'($2p_z$)	-0.668	1.82	C13-C14(π^*)	114.39
2	N4($2s2p^{2.15}$)	-0.624	1.89	C3-C4(σ^*)	41.97
	N5($2s2p^{2.07}$)	-0.644	1.89	C5-C6(σ^*)	39.46
	N4'($2p_z$)	-0.634	1.72	C11-C12(π^*)	196.86
	N5'($2p_z$)	-0.631	1.71	C13-C14(π^*)	230.71
3	N4($2s2p^{2.44}$)	-0.635	0.92	Cu($4s^*$)	79.24
				Cu($4s^*$)	193.13
	N5($2s2p^{2.44}$)	-0.635	1.73	Cu($4p^*$)	49.14
				C5-N5(π^*)	59.33
				Cu($4s^*$)	87.99
				Cu($4p^*$)	40.63
	N4'($2p_z$)	-0.699	1.77	C11-C12(π^*)	68.03
				Cu($4s^*$)	49.37
				Cu($4p^*$)	82.63
	N5'($2p_z$)	-0.716	1.77	C13-C14(π^*)	58.66

子转移作用. 对于化合物**3**, 萘胺基N4的 sp^2 杂化轨道电子占有数只有0.92, 因为另外一个电子已进入Cu的空的 $3d_{xy}$ 轨道, 形成 $\text{N} \rightarrow \text{Cu}$ 单键. 其余三个N原子都有一对孤对电子; 这4个N原子的孤对电子都与Cu(II)离子形成配位作用, 向Cu(II)离子空的 $4s$ 和 $4p$ 轨道电子转移, 同时, 与芳环 $\pi^*(\text{C}=\text{C})$ 轨道的作用变弱. Xu等¹⁶认为, 荧光团的荧光不被铜离子淬灭是由于芳环 π 电子体系和脱氢后带负电荷的氮原子充当了电子供体, 补偿了铜离子的缺电性, 从而阻断了铜离子与荧光团之间电子传递或者能量传递过程. 计算结果证实了只有带负电荷的氮原子

起到给电子作用.

3.2 激发态计算

化合物**1**、**2**、**3**的激发态计算结果见表3, 其中包括跃迁的轨道及组态系数、激发能及振子强度. 与各化合物的跃迁轨道有关的分子轨道能级分布(LSDA计算结果)列于图4. 图5和图6分别给出化合物**1**和**2**的前线分子轨道图, 两种方法的结果没有差别; 图7展示的是两种方法得到的化合物**3**的前线分子轨道图.

从表3的数据可以看出, 用LSDA和BP86方法得到的结果只有很小的差别, 几个主要的跃迁的激发能相差5-12 nm, 与实验值比较误差在7-16 nm之内. 唯一的区别是化合物**3**的前线轨道分布上有些细微差异, 如图7所示, 但是对分析结果没有影响. 这表明对于该体系, 局域密度近似和广义梯度近似的泛函都可以得到合理的结果. 以下讨论都是依据LSDA的计算结果.

对于化合物**1**, 激发态3、4分别对应HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO (451 nm), HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO (403 nm)跃迁, 即荧光团的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 和 $\pi' \rightarrow \pi^*$ 垂直跃迁, 分别与文献¹⁶中的吸收波长458和419 nm对应, 但是, 前者振子强度(f)值大于后者, 与实验测得的谱峰强度恰好相反. 从HOMO-2的分子轨道图上(图5)可以看到, 电子云密度不仅分布在荧光母体上, 而且还分布在苯胺取代基团上. 由于萘胺基的C-N单键可以自由旋转, 影响了共轭体系的稳定性, 可能会导

图3 化合物2的成键特性

Fig.3 Bonding characteristic of compound 2

表3 化合物1-3在乙醇溶液中的TDDFT计算结果和有关实验值

Table 3 Results of TDDFT calculations for compounds 1-3 in ethanol solvent together with the experimental values

LSDA						BP86					Expt. ¹⁶
	State	Config.(CI coeff)	Transition	E/nm (E/eV)	f	State	Config.(CI coeff)	Transition	E/nm (E/eV)	f	E/nm
1	1	139→140 (0.639)	$n \rightarrow \pi^*$	584 (2.12)	0.0551	1	139→140 (0.523)	$n \rightarrow \pi^*$	541 (2.29)	0.0511	
	2	138→140 (0.694)	$n \rightarrow \pi^*$	574 (2.16)	0.0142	2	138→140 (0.610)	$n \rightarrow \pi^*$	526 (2.36)	0.0225	
	3	137→140 (0.576)	$\pi \rightarrow \pi^*$	451 (2.75)	0.3137	3	137→140 (0.502)	$\pi \rightarrow \pi^*$	446 (2.78)	0.3148	458
	4	136→140 (0.628)	$\pi' \rightarrow \pi^*$	403 (3.08)	0.0492	4	136→140 (0.658)	$\pi' \rightarrow \pi^*$	393 (3.15)	0.0470	419
2	1	139→140 (0.616)	$\pi' \rightarrow \pi^*$	501 (2.47)	0.0581	1	139→140 (0.662)	$\pi' \rightarrow \pi^*$	487 (2.55)	0.0640	
	2	138→140 (0.568)	$\pi \rightarrow \pi^*$	472 (2.63)	0.1561	4	138→140 (0.616)	$\pi \rightarrow \pi^*$	468 (2.65)	0.1829	
	5	137→140 (0.639)	$n \rightarrow \pi^*$	453 (2.73)	0.0213	7	137→140 (0.687)	$n \rightarrow \pi^*$	429 (2.89)	0.0082	
3	1	179 β →180 β (0.984)	$\pi \rightarrow d^*$	1664 (0.75)	0.0025	1	179 β →180 β (0.999)	$\pi \rightarrow d^*$	1680 (0.74)	0.0007	
	2	178 β →180 β (0.984)	$\pi \rightarrow d^*$	1295 (0.96)	0.0009	2	178 β →180 β (0.999)	$\pi \rightarrow d^*$	1243 (0.99)	0.0013	
	5	179 α →182 α (0.703)	$\pi \rightarrow \pi^*$	650 (1.91)	0.0272	10	178 α →181 α (0.458)	$\pi' \rightarrow \pi^*$	523 (2.37)	0.0298	
		179 β →182 β (-0.661)	$\pi \rightarrow \pi^*$				178 β →181 β (-0.518)	$\pi' \rightarrow \pi^*$			
		180 α →182 α (0.437)	$d \rightarrow \pi^*$				179 α →181 α (0.616)	$d \rightarrow \pi^*$			
	14	179 β →182 β (-0.168)	$\pi \rightarrow \pi^*$	528 (2.35)	0.1950	11	179 β →181 β (-0.168)	$\pi \rightarrow \pi^*$	516 (2.40)	0.1982	509
		178 β →182 β (0.213)	$\pi' \rightarrow \pi^*$				178 α →181 α (0.342)	$\pi' \rightarrow \pi^*$			
							178 β →181 β (-0.448)	$\pi' \rightarrow \pi^*$			
	27	179 α →182 α (0.504)	$\pi \rightarrow \pi^*$	450 (2.75)	0.1810	25	180 α →181 α (0.597)	$\pi \rightarrow \pi^*$	446 (2.78)	0.2199	
		179 β →182 β (0.596)	$\pi \rightarrow \pi^*$				179 β →181 β (0.626)	$\pi \rightarrow \pi^*$			

Config.: configuration; f: oscillator strength

致HOMO-2→LUMO跃迁的偶极矩变小, 导致451 nm吸收强度下降. HOMO-3的轨道电子云密度仅分布在荧光母体上, 不易受取代基转动的影响.

化合物1的激发态1、2分别对应HOMO→LUMO、HOMO-1→LUMO跃迁, 从图5中可见, 在HOMO轨道中电子云密度主要分布在一个苯胺环上, 同时有少量分布在羰基亚胺体系上, 而在HOMO-1中则完全分布在两个苯胺环上, 因此这两个跃迁可以认为是由苯胺N原子孤对电子向荧光母体 π^* 轨道的跃迁, 很小的f值意味着是禁阻跃迁或暗态. 但是小的激发能意味着在激发态苯胺N原子孤对电子所在轨道能级高于荧光母体的最高

占有轨道, 即该化合物的HOMO-1、HOMO-2的轨道能级, 因此会产生光诱导电子转移(PET). 这种光诱导产生的电子态能级的变化是由于苯胺N原子在激发态发生对称性改变所致.³⁶ 该计算结果可以解释实验上1的荧光量子产率很低的事实.

羰基N原子脱质子后带负电荷(化合物2), 其激发态计算结果表明, 激发态2为最强跃迁, 从HOMO-1→LUMO, 对应于荧光母体的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁, 波长为472 nm (2.63 eV), 与未脱H相比红移; 这说明羰基的配式结构和C=N双键延长了 π 共轭体系, 导致吸收波长红移. 激发态1为HOMO→LUMO, f值较小, 对应于荧光母体的 $\pi' \rightarrow \pi^*$; 波长为501 nm. 激

图4 化合物1-3的前线分子轨道能级分布图

Fig.4 Frontier molecular orbital energy diagrams for compounds 1-3

图5 化合物1的前线分子轨道图

Fig.5 Frontier molecular orbitals of compound 1

发态5为HOMO-2→LUMO,从图6可见,HOMO-2轨道上电子密度分布主要靠近苯胺体系,因此该跃迁属于苯胺上N原子孤对电子向荧光母体 π^* 轨道的跃迁,激发能2.73 eV,大于荧光母体的 $\pi\rightarrow\pi^*$,说明在激发态,苯胺N原子孤对电子所在轨道低于荧光母体的 π 轨道,不会产生PET作用。

化合物1经过脱氢后与Cu(II)离子最终形成稳定的1:1络合物,即化合物3,也相当于化合物2与Cu(II)离子的络合物。激发态计算结果表明,激发态14主要包括荧光母体的 $\pi\rightarrow\pi^*$ 和 $\pi'\rightarrow\pi^*$,波长528 nm, f 值为0.195,可以认为是实验上的509 nm的吸收,与化合物2相比(472 nm)有明显的红移。这是由于形成的Cu(II)络合物与萘环体系共处一个平面,增强了体系的刚性,延长了共轭体系,并有推电子效应,导致吸收向长波移动。同理可以预测,在激发态,萘胺基N原子上的电子更有利于向萘环 π^* 体系电子转移,即ICT作用,因此导致荧光红移。此外,激发态27主要属于 $\pi\rightarrow\pi^*$,但不包括 $\pi'\rightarrow\pi^*$,激发能450 nm, f 值为0.181。从文献¹⁶的图4c可注意到,在509 nm峰出现的同时,458 nm的峰变弱,但是没有

完全消失,这与我们的理论计算结果是一致的。此外,激发态1和2的跃迁主要与Cu(II)的空 d 轨道有关,即 $\pi\rightarrow d^*$ 跃迁,由于激发能很小,意味着荧光团的 π 电子很容易进入到Cu(II)的未占有的 d 轨道中。该过程甚至在基态时也能够发生,这已经在上节中通过NBO分析得到证明。另外,从表3给出的BP86泛函计算结果可以看出,其最强跃迁的激发能为516 nm,与实验值更接近。

为了证明化合物3存在ICT效应并产生荧光红移,需要对其进行激发态结构优化。但是由于该化合物中含过渡金属并有顺磁性,计算有困难,因此我们仅对其配体,即化合物2进行了激发态几何结构优化。计算采用TDDFT方法在B3LYP6-31G(d,p)水平进行,然后在LSDA/6-311++G(d,p)-PCM(乙醇)水平计算激发态。由于化合物2的激发态1、2的跃迁与荧光母体的吸收光谱有关,我们分别对这两个态进行了激发态结构优化,结果得到相同的最终结构,而且与基态相比没有特别明显的变化。图8给出了荧光母体部分的键长参数,上面黑色数字为基态时的键长,下面数字为激发态时的键长。可以看出,

图6 化合物2的前线分子轨道图

Fig.6 Frontier molecular orbitals of compound 2

图7 化合物3的前线分子轨道图

Fig.7 Frontier molecular orbitals of compound 3

(a) from LSDA result, (b) from BP86 result

激发后荧光母体分子中主轴方向的C—C键长大部分都有所增加,而横向的C—C键长大部分都略有降低,N3—C4的距离明显变短,萘胺基N与萘环平面的偏差由 14° 增加到了 19° .激发态计算结果表明,激发态3是最强的跃迁,主要发生在HOMO→LUMO+1, f 值为0.0225,跃迁能为2.07 eV,相当于599 nm的发射波长.从分子轨道图可以看出,它属于荧光母体的 $\pi' \rightarrow \pi^*$ 跃迁,与基态激发时的激发态1的跃迁完全对应.这意味着受光激发后,荧光母体的 $\pi' \rightarrow \pi^*$ 跃迁是ICT激发过程,而 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁是局域激发(LE)过程.根据以上计算结果,化合物2将在472 nm产生光吸收,在599 nm产生荧光发射.由于化合物3和化合物2的荧光母体部分具有相同的几何结构和前线轨道分布,因此我们可以推测它们具有类似的荧光发射性质,即化合物3的荧光发射波长大约在599 nm,与实验结果¹⁶完全符合.

3.3 讨论

根据文献¹⁶报道的实验结果,化合物1的最大吸收波长为419 nm,最大荧光发射波长在518 nm;化合物3的最大吸收波长为509 nm,最大荧光发射波长在592 nm,都呈现出较强的Stokes位移.这与

1,8-萘酰亚胺-4,5-*N*-取代衍生物的ICT特性有关. Demeter等¹⁹研究了1,2-、2,3-、1,8-萘酰亚胺-*N*-苯基取代衍生物的光物理性质,结果表明在基态和LE态中,萘胺基N为锥型结构,苯基和萘酰亚胺不在一个平面,受光激发后,在ICT态的形成过程中萘胺基N变为平面型,发生了结构弛豫,*N*-苯基萘酰亚胺向共平面转化,电子耦合作用使ICT态变得比LE态稳定,出现一个红移的荧光发射.这往往导致双荧光的出现.我们对化合物3的计算结果表明,脱氢后的萘胺基N已经成平面型,而且与Cu(II)离子络合物以及萘环共处一个平面,因此在激发态不再发生明显的结构弛豫,这从化合物2的激发态结构优化结果得到证明.同时,延长的 π 电子共轭体系以及偶极矩加大,有利于萘胺基N上电子转移到 π^* 体系,在极性溶剂中得到更稳定的ICT态结构,其荧光发射波长红移.

综上所述,我们可以对化合物3荧光发射波长红移的机理做如下解释(见图9):首先荧光母体吸收能量局域激发(LE),随后激发态结构发生弛豫,共轭体系延长并有ICT发生,即转化为更稳定的ICT激发态结构,然后发射荧光回到基态,再转变为初始

图8 化合物2的激发态结构优化

Fig.8 Optimized excited state of compound 2

(a) geometric parameters, bond lengths (ground (above) and excited (below) states) in nm; (b) the frontier molecular orbitals

图9 基于ICT的荧光发射过程示意图

Fig.9 Schematic profile of fluorescence emission via internal charge transfer (ICT)

LE: local excitation

基态结构. 由于 LE→ICT 结构转换非常快, 因此不会出现 LE 的荧光发射, 只有 ICT 的荧光发射, 所以有明显的荧光红移.

4 结论

应用 DFT/TDDFT-PCM 方法计算了比率型

Cu(II)离子荧光探针的光物理性质, 采用 B3LYP/6-31G(*d,p*) 方法进行结构优化, 然后在 LSDA/6-311++(*d,p*)-PCM 水平计算该体系的激发能, 得到的结果与实验值符合很好. *N*-丁基-4,5-二[2-(苯胺基)乙胺基]-1,8 萘酰亚胺与 Cu(II)离子形成稳定的 1:1 络合物之后, 萘胺基脱氢使 N 带负电荷, 改变了 N 原子的杂化状态, 形成 C=N 双键, 使萘环 π 电子共轭体系延长; 萘胺 N 上 sp^2 孤对电子能够向 Cu(II) 的未占满的 *d* 轨道转移一个电子, 因此阻断了 Cu(II) 的顺磁效应所导致的荧光淬灭, 延长的共轭体系和 Cu(II) 络合物的刚性有利于 N 上电子在激发态向荧光团的电子转移, 在极性溶剂中 ICT 结构更稳定, 导致荧光发射波长红移.

References

- (1) Tapiero, H.; Townsend, D. M.; Tew, K. D. *Biomed. Pharmacother* **2003**, 57, 386. doi: 10.1016/S0753-3322(03)00012-X
- (2) Linder, M. C.; Hazegh-Azam, M. *Am. J. Clin. Nutr.* **1996**, 63, 797S.

- (3) Uauy, R.; Olivares, M.; Gonzalez, M. *Am. J. Clin. Nutr.* **1998**, 67 (suppl), 952S.
- (4) Rurack, K. *Spectrochim. Acta A* **2001**, 57 (11), 2161. doi: 10.1016/S1386-1425(01)00492-9
- (5) Zheng, Y. J.; Orbulescu, J.; Ji, X. J.; Andreopoulos, F. M.; Pham, S. M.; Leblanc, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 2680. doi: 10.1021/ja0293610
- (6) Hou, F. P.; Huang, L.; Xi, P. X.; Cheng, J.; Zhao, X. F.; Xie, G. Q.; Shi, Y. J.; Cheng, F. J.; Yao, X. J.; Bai, D. C.; Zeng, Z. Z. *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 2454. doi: 10.1021/ic2024082
- (7) Zhou, Y. M.; Zhang, J. L.; Zhou, H.; Zhang, Q. Y.; Ma, T. S.; Niu, J. Y. *Journal of Luminescence* **2012**, 132, 1837. doi: 10.1016/j.jlumin.2012.03.016
- (8) Kaur, S.; Kumar, S. *Chem. Commun.* **2002**, 2840.
- (9) Banthia, S.; Samanta, A. *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106 (21), 5572. doi: 10.1021/jp014546z
- (10) Mashraqui, S. H.; Chandiramani, M.; Betkar, R.; Ghorpade, S. *Sensors and Actuators B* **2010**, 150, 574. doi: 10.1016/j.snb.2010.08.037
- (11) Xu, Z. C.; Pan, J.; Spring, D. R.; Cui, J. N.; Yoon, J. Y. *Tetrahedron* **2010**, 66, 1678. doi: 10.1016/j.tet.2010.01.008
- (12) Zhu, H.; Fan, J. L.; Lu, J.; Hu, M. M.; Cao, J. F.; Wang, J.; Li, H. L.; Liu, X. J.; Peng, X. J. *Talanta* **2012**, 93, 55. doi: 10.1016/j.talanta.2012.01.024
- (13) Fan, J. L.; Liu, X. J.; Hu, M. M.; Zhu, H.; Song, F. L.; Peng, X. J. *Analytica Chimica Acta* **2012**, 735, 107. doi: 10.1016/j.aca.2012.05.027
- (14) Zhao, T. F.; Zhao, D. F.; Yu, H. Y.; Cheng, L. B. *Dyestuff Industry* **1997**, 34 (1), 8. [赵同丰, 赵德丰, 于华云, 程倡柏. 染料工业, **1997**, 34 (1), 8.]
- (15) Xu, Z. C.; Xiao, Y.; Qian, X. H.; Cui, J. N.; Cui, D. W. *Org. Lett.* **2005**, 7 (5), 889. doi: 10.1021/ol0473445
- (16) Xu, Z. C.; Qian, X. H.; Cui, J. N. *Org. Lett.* **2005**, 7 (14), 3029. doi: 10.1021/ol051131d
- (17) Furche, F.; Rappoport, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126 (4), 1277. doi: 10.1021/ja037806u
- (18) Duan, X. H.; Li, X. Y.; He, R. X.; Cheng, X. M. *J. Chem. Phys.* **2005**, 122 (8), 084314. doi: 10.1063/1.1850097
- (19) Demeter, A.; Bérces, T.; Biczók, L.; Wintgens, V.; Valat, P.; Kossanyi, J. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100 (6), 2001. doi: 10.1021/jp951133n
- (20) Duan, X. H.; Pei, Z. H.; Ma, Y. J. *Science in China Series B: Chemistry* **2008**, 38 (3), 232. [段晓惠, 裴重华, 马拥军. 中国科学B辑: 化学, **2008**, 38 (3), 232.]
- (21) Paul, B. K.; Samanta, A.; Kar, S.; Guchhait, N. *Journal of Luminescence* **2010**, 130 (7), 1258. doi: 10.1016/j.jlumin.2010.02.036
- (22) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648. doi: 10.1063/1.464913
- (23) Foster, J. P.; Weinhold, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102 (24), 7211. doi: 10.1021/ja00544a007
- (24) Gross, E. K. U.; Kohn, W. *Physical Review Letters* **1985**, 55 (26), 2850. doi: 10.1103/PhysRevLett.55.2850
- (25) Stratmann, R. E.; Scuseria, G. E.; Frisch, M. J. *J. Chem. Phys.* **1998**, 109, 8218. doi: 10.1063/1.477483
- (26) Cossi, M.; Rega, N.; Scalmani, G.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* **2001**, 114, 5691.
- (27) Wang, Y. L.; Wu, G. S. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2008**, 24, 552. [王溢磊, 吴国是. 物理化学学报, **2008**, 24, 552.] doi: 10.1016/S1872-1508(08)60021-2
- (28) Zhang, J. B.; Jin, L.; Zhang, H. X. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2011**, 27, 1089. [张建坡, 金 丽, 张红星. 物理化学学报, **2011**, 27, 1089.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20110505
- (29) Liu, X. J.; Lin, T.; Gao, S. W.; Ma, R.; Zhang, J. Y.; Cai, X. C.; Yang, L.; Teng, F. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2012**, 28, 1337. [刘小君, 林 涛, 高少伟, 马 睿, 张晋悦, 蔡新晨, 杨 磊, 滕 枫. 物理化学学报, **2012**, 28, 1337.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201204092
- (30) Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, 38 (6), 3098. doi: 10.1103/PhysRevA.38.3098
- (31) Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. *Canadian Journal of Physics* **1980**, 58, 1200.
- (32) Xu, W. H.; Zhang, Y.; Liu, W. J. *Science in China Series B: Chemistry* **2009**, 39 (11), 1484. [许文华, 张 勇, 刘文剑. 中国科学B辑: 化学, **2009**, 39 (11), 1484.]
- (33) Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8832.
- (34) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; et al. *Gaussian 03*, Revision E.01; Gaussian Inc.: Wallingford, CT, 2004.
- (35) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B. et al. *Gaussian 09*, Revision B.01; Gaussian Inc.: Wallingford, CT, 2010.
- (36) Wang, F. J.; Zhou, D. H.; Zuo, S. Y.; Cao, J. F.; Peng, X. J. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2012**, 28, 1645. [王凤娇, 周丹红, 左士颖, 曹建芳, 彭孝军. 物理化学学报, **2012**, 28, 1645.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201205083