

文章编号: 1006-9941(2011)02-0189-05

9-乙炔基-9-羟基蒽酮结构和荧光性能的理论研究

熊 鹰, 刘 勇, 刘学涌, 钟发春, 张 勇, 舒远杰

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘 要: 采用含时密度泛函理论(TDDFT)和单激发组态(CIS)方法计算了9-乙炔基-9-羟基蒽酮(EHAO)的激发能(3.4 eV)和发射能(2.7 eV)。通过前线轨道分析,描述了CH₃OH和TNT对9-乙炔基-9-羟基蒽酮荧光光谱的不同影响机理。结果表明,CH₃OH与9-乙炔基-9-羟基蒽酮作用后,第一激发态跃迁仍然是在9-乙炔基-9-羟基蒽酮分子内发生,但原有的荧光性能受到一定影响。TNT与9-乙炔基-9-羟基蒽酮作用后,HOMO轨道仍然分布在9-乙炔基-9-羟基蒽酮上,但LUMO轨道则转移至TNT。因此,发生第一激发态跃迁时,将发生分子间电子转移,从而引起荧光猝灭效应。

关键词: 量子化学; 9-乙炔基-9-羟基蒽酮(EHAO); 荧光; 检测

中图分类号: TJ55; O64

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.02.015

1 引 言

近年来,反恐成为国际社会面临的一个共同课题。爆炸物检测是反恐过程中的一项重要内容,也是应对恐怖主义袭击的有效措施。由于荧光分析法具有灵敏度高、样品需求量大、快速便捷等优点,爆炸物的荧光检测技术正在兴起,并可望实现爆炸物的微量检测^[1-5]。这一检测原理是基于微量检测物加入后,荧光化合物发射的荧光迅速产生猝灭响应。有机小分子荧光材料制备和提纯过程比较容易且稳定,化学修饰性强,容易彩色化,荧光量子产率高。因而,在聚合物荧光材料发展的同时,有机小分子荧光材料也在不断地更新。

本课题组最近设计并合成出了9-乙炔基-9-羟基蒽酮^[6],实验测得此化合物在氯仿溶液的最大激发波长和最大发射波长分别为376 nm和443 nm,爆炸物2,4,6-三硝基甲苯(TNT)对其具有明显的荧光猝灭作用,检测限达 $1.57 \times 10^{-8} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。为更深入地了解该荧光分子的发光和猝灭性能,需要通过量子化学方法进行解释。本研究计算了9-乙炔基-9-羟基蒽酮的分子空间结构、分子轨道分布、激发及发射能。由于该化合物

含有羰基、炔基和羟基活性基团,容易与被检测物形成强的氢键作用,考察了该化合物与检测物分子形成复合物后,前线轨道能的变化和电子云的流动,进而探索被检测物对其荧光性能的影响机理。

2 计算方法

采用密度泛函理论中的B3LYP方法^[7],在6-31G(d,p)水平下优化了9-乙炔基-9-羟基蒽酮的几何结构,并在相同计算水平下进行了频率分析,以确定稳定结构,自洽场收敛标准为程序内定值。按Franck-Condon原理,荧光有机化合物吸收能对应于基态 S_0 到第一激发态 S_1 的单电子垂直跃迁。采用目前广泛使用的含时密度泛函理论(TDDFT)方法结合B3LYP泛函进行理论预测。发射过程则对应于分子由能量弛豫的最低激发单重态(S_1)向基态(S_0)的单电子垂直跃迁,可采用含时密度泛函理论(TDDFT)和单激发组态(CIS)相结合的计算方案,此方法已在许多体系获得了成功的应用^[8-10]。本文首先采用CIS/6-31G(d,p)方法优化激发态的几何构型,再通过TDDFT/6-31G(d,p)计算相应的荧光发射能。所有分子轨道三维图形由 $\psi = \pm 0.02 \text{ a.u.}$ 等值面给出。

3 结果与讨论

3.1 9-乙炔基-9-羟基蒽酮的几何构型、分子轨道、激发及发射能

在B3LYP/6-31G(d,p)水平下的几何优化计算表

收稿日期: 2010-05-19; 修回日期: 2010-06-28

基金项目: 中国工程物理研究院化工材料研究所所长基金(批准号: 626010926)

作者简介: 熊鹰(1978-),女,助研,主要从事含能材料的相关理论研究和热分析实验研究。e-mail: bearhawk1@163.com

通讯联系人: 舒远杰(1969-),男,研究员,主要从事含能材料实验与理论研究。e-mail: syjfree@sohu.com

明,9-乙炔基-9-羟基蒽酮分子中各环几乎处于同一平面(如图1所示),符合荧光物质一般具有刚性平面这一特点,有利于增加体系的荧光强度。羟基、乙炔基均与母环呈一定角度,使得分子具有极性,可以增加其溶解性能,并有利于形成分子通道。同时,分子中引入了羟基和乙炔基活性基团,还容易进行衍生和结构修饰。

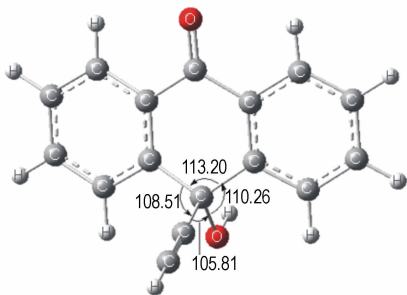


图1 9-乙炔基-9-羟基蒽酮分子结构

Fig.1 Molecular structure of 9-ethynyl-9-hydroxyanthrone

从计算得到的分子轨道可以看出,在原料蒽醌中引入羟基和炔基后,分子的共轭结构遭到一定破坏,但除连有取代基的9位C原子外,其余碳原子上 $2p_z$ 轨道仍组成一个大的离域分子轨道(如图2中MO46所示)。伴随着单电子从最高占据分子轨道(HOMO)到最低空分子轨道(LUMO)跃迁,—OH和—C≡CH端有一小部分负电荷向羰基端转移,HOMO和LUMO的能量分别为 -6.82 eV和 -2.02 eV。

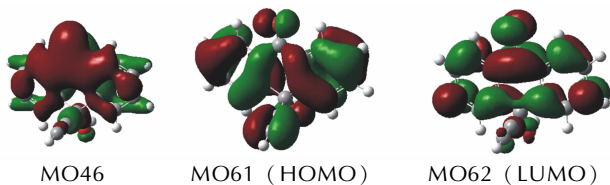


图2 9-乙炔基-9-羟基蒽酮的部分分子轨道示意图

Fig.2 Some molecular orbitals of 9-ethynyl-9-hydroxyanthrone

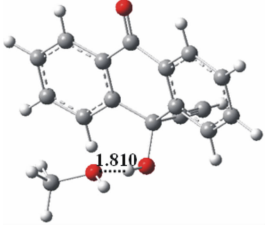
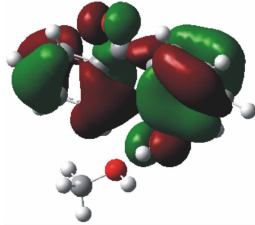
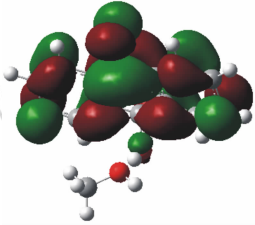
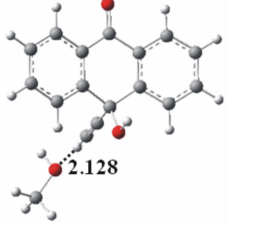
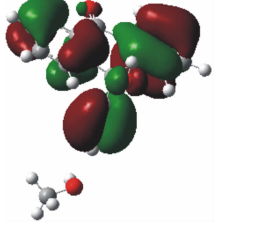
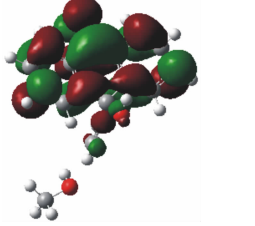
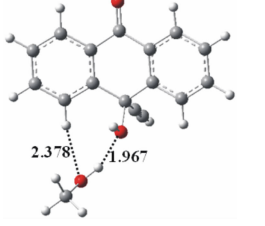
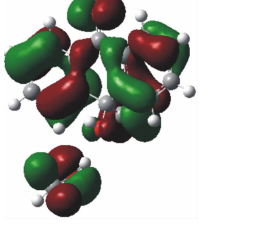
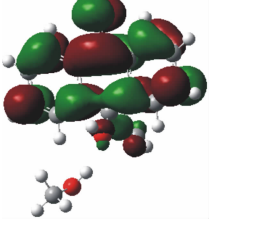
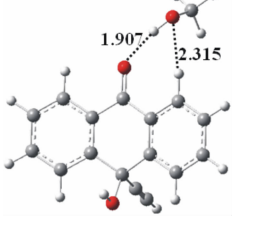
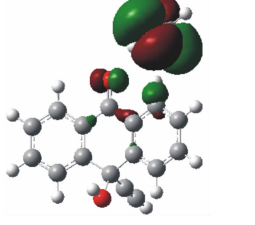
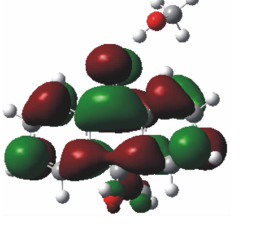
采用TD-B3LYP/6-31G(d,p)方法,计算得到9-乙炔基-9-羟基蒽酮从 $S_0 \rightarrow S_1$ 的激发能为 3.42 eV,即 363 nm,与实验值 376 nm(氯仿溶液中)接近。发射能的计算在TDDFT/6-31G(d,p)//CIS/6-31G(d,p)水平下进行。鉴于发射能计算值受XC泛函中HF交换能比例的影响十分敏感^[8-10],采用三种不同的常见XC泛函——B3LYP、OLYP和BLYP平行地进行了发射能的计算。其中B3LYP为含20% HF交换能的混合泛函,OLYP和BLYP均为不含HF交换能的纯泛函,得到的 $S_1 \rightarrow S_0$ 发射能分别为 3.20 eV、 2.79 eV和 2.78 eV,即最大发射波长分别为 388 nm、 445 nm和

447 nm,表明纯泛函OLYP和BLYP的预测结果与实验值 443 nm(氯仿溶液中)符合较好。

3.2 CH_3OH 对9-乙炔基-9-羟基蒽酮荧光性能的影响

对具有质子给体和受体的体系,通过形成分子间氢键引起荧光猝灭已是广为人知的现象^[11-14],这一过程是由于电子转移所引起的。9-乙炔基-9-羟基蒽酮含有羰基、炔基和羟基活性基团,与 CH_3OH 都可能形成强的氢键。表1列出了9-乙炔基-9-羟基蒽酮与 CH_3OH 形成的几种二聚体的平衡构型、稳定化作用能 E_{stab} 、前线分子轨道分布图和能量值,其中 E_{stab} 的计算考虑了零点校正能和基组叠加误差BSSE不同。二聚体EHAO- CH_3OH -1为 CH_3OH 中的氧原子与9-乙炔基-9-羟基蒽酮的羟基氢原子形成氢键, $\text{CH}_3(\text{H})\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ 的距离为 1.810 Å,相对于单体的稳定化能为 19.18 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。二聚体EHAO- CH_3OH -2为 CH_3OH 中的氧原子与9-乙炔基-9-羟基蒽酮的炔基氢原子形成氢键, $\text{CH}_3(\text{H})\text{O}\cdots\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}$ 的距离为 2.128 Å,相对于单体的稳定化能为 8.01 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,表明炔基氢形成氢键的能力相对较弱。二聚体EHAO- CH_3OH -3为 CH_3OH 的羟基氢与9-乙炔基-9-羟基蒽酮的羟基氧形成氢键,同时 CH_3OH 的羟基氧与9-乙炔基-9-羟基蒽酮的(C)H形成氢键, $\text{CH}_3\text{OH}\cdots\text{O}-\text{H}$ 和 $\text{CH}_3(\text{H})\text{O}\cdots\text{H}-\text{C}$ 距离分别为 1.967 Å和 2.378 Å,相对于单体的稳定化能为 10.90 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。二聚体EHAO- CH_3OH -4为 CH_3OH 与9-乙炔基-9-羟基蒽酮的羰基端形成氢键, $\text{CH}_3\text{OH}\cdots\text{O}=\text{C}$ 和 $\text{CH}_3\text{O}\cdots\text{H}-\text{C}$ 距离分别为 1.907 Å和 2.315 Å,相对于单体的稳定化能为 15.00 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。有机分子的荧光光谱主要为 S_1 态跃迁,比较每种化合物的一对前线轨道的成分可定性而直观地判断其 S_1 态电荷转移方向和大小。 CH_3OH 的HOMO能量为 -7.21 eV,与9-乙炔基-9-羟基蒽酮的HOMO能量 -6.82 eV接近, CH_3OH 的LUMO能量为 2.10 eV,远远高于9-乙炔基-9-羟基蒽酮的LUMO能量 -2.02 eV。从前线分子轨道图上看,EHAO- CH_3OH -1和EHAO- CH_3OH -2的HOMO主要分布在9-乙炔基-9-羟基蒽酮上,与形成二聚体前相比没有明显变化。二聚体EHAO- CH_3OH -3的HOMO中含有 CH_3OH 的HOMO轨道成分,EHAO- CH_3OH -4的HOMO则主要为 CH_3OH 的HOMO轨道成分,这是由于这两种二聚体中, CH_3OH 与9-乙炔基-9-羟基蒽酮的大共轭结构间形成氢键,加之两种单体的HOMO轨道能量接近,因此出现轨道重叠或交叉的情况。但LUMO轨道仍定域

表 1 9-乙炔基-9-羟基蒽酮与 CH_3OH 形成的几种二聚体及其前线分子轨道Table 1 Some dimers and molecular orbitals of 9-ethynyl-9-hydroxyanthrone and CH_3OH

dimer	optimized structure	E_{stab} /kJ · mol ⁻¹	HOMO	LUMO	E_{HOMO} /eV	E_{LUMO} /eV
EHAO- CH_3OH -1		19.18			-6.54	-1.79
EHAO- CH_3OH -2		8.01			-6.64	-1.92
EHAO- CH_3OH -3		10.90			-6.91	-2.11
EHAO- CH_3OH -4		15.00			-6.65	-2.28

在 9-乙炔基-9-羟基蒽酮内,说明 9-乙炔基-9-羟基蒽酮的受激电子不会跃迁至甲醇的 LUMO 能级。然而, HOMO 和 LUMO 的能量都发生了不同程度的变化,表明氢键作用将对荧光性能产生一定的影响,在原固定波长的紫外光激发下荧光强度必然减弱。这与我们实验中观察到的,加入微量甲醇后 9-乙炔基-9-羟基蒽酮氯仿溶液的荧光略有下降这一现象一致。

3.3 TNT 对 9-乙炔基-9-羟基蒽酮荧光性能的影响

Yang 等^[15]报道了共轭荧光聚合物与爆炸物(如 TNT)接触后导致荧光猝灭的现象,认为是由于缺电子的多硝基化合物 TNT 在与富电子的荧光共轭聚合物接触时,发生了电子转移。我们在研究中也观察到,在 5.0 mL, 1.0 mmol · L⁻¹ 的 9-乙炔基-9-羟基蒽酮氯仿溶液中加入 10 μL, 10 mg · L⁻¹ 的 TNT 氯仿溶液后,体系的荧光开始慢慢下降,中间存在剧降现象,随后荧

光再次慢慢下降直至检测限以下(如图 3 所示)。

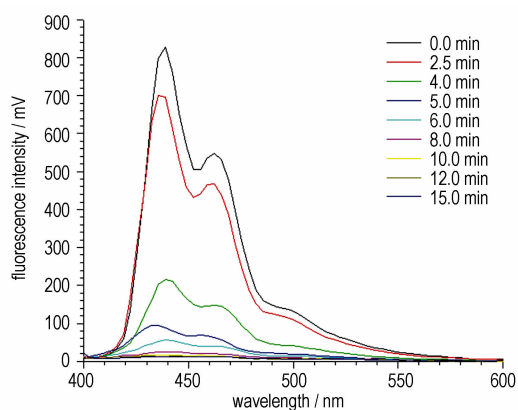


图 3 不同时间下 TNT 对 9-乙炔基-9-羟基蒽酮氯仿溶液的荧光猝灭效应

Fig. 3 Fluorescence quenching of TNT to 9-ethynyl-9-hydroxyanthrone in chloroform at different time

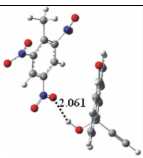
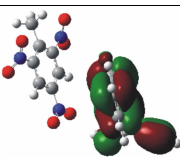
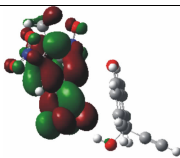
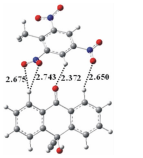
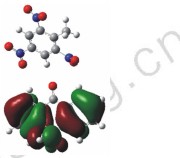
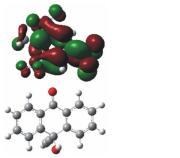
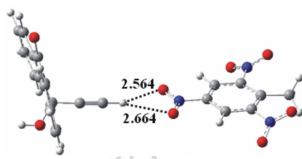
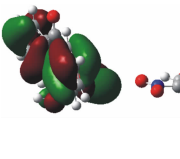
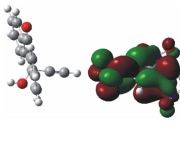
TNT 分子中含有多个—NO₂ 和 H 原子, 与 9-乙炔基-9-羟基蒽酮的羟基、羰基和炔基活性基团都可能形成氢键。表 2 列出了 TNT 与 9-乙炔基-9-羟基蒽酮形成的几种二聚体的平衡构型、稳定化作用能、前线分子轨道分布图和能量值。二聚体 EHAO-TNT-1 为 TNT 中的硝基氧原子与 9-乙炔基-9-羟基蒽酮的羟基氢原子形成氢键, ONO...H—O 的距离为 2.061 Å, 相对于 TNT 和 9-乙炔基-9-羟基蒽酮单体的稳定化能为 7.60 kJ·mol⁻¹。从二聚体 EHAO-TNT-1 的几何构型上看, TNT 和 9-乙炔基-9-羟基蒽酮间可能还存在 π-π 相互作用。二聚体 EHAO-TNT-2 为 TNT 中的一—NO₂ 和 (C)H 与 9-乙炔基-9-羟基蒽酮的 (C)H 和 C=O 形成氢键, 相对于单体的稳定化能为 9.89 kJ·mol⁻¹。二聚体 EHAO-TNT-3 为 TNT 中的硝基氧原子与 9-乙炔基-9-羟基蒽酮的炔基氢原子形成氢键, 相对于单体的稳定化能仅为 3.04 kJ·mol⁻¹, 远低于前两种二聚体的稳定化能, 再次证明炔基氢形

成氢键的能力较弱。

TNT 的 HOMO 和 LUMO 能量分别为 -8.46 eV 和 -3.49 eV, 低于 9-乙炔基-9-羟基蒽酮的对应轨道能量。从前线分子轨道图上看, 与 9-乙炔基-9-羟基蒽酮形成的三种二聚体的 HOMO 轨道都分布在 9-乙炔基-9-羟基蒽酮上, 与其形成二聚体前相比没有明显变化, 即主要为 9-乙炔基-9-羟基蒽酮的 HOMO 轨道。LUMO 轨道则都分布在 TNT 上, 主要为 TNT 的 LUMO 分子轨道。表明 TNT 与 9-乙炔基-9-羟基蒽酮作用后, 处于 9-乙炔基-9-羟基蒽酮激发态的电子将跃迁到 TNT 的 LUMO 能级上, 然后由 TNT 分子的 LUMO 能级回到 9-乙炔基-9-羟基蒽酮的基态。这两个过程都是非辐射跃迁, 不发射荧光, 即 9-乙炔基-9-羟基蒽酮的荧光被 TNT 分子猝灭了。此外, 由于一个 TNT 分子中含有多个—NO₂ 和 H 原子, 还可能同时与多个 9-乙炔基-9-羟基蒽酮分子形成氢键并发生分子间电子转移, 使荧光猝灭效应增强。

表 2 9-乙炔基-9-羟基蒽酮与 TNT 形成的几种二聚体及其前线分子轨道

Table 2 Some dimers and molecular orbitals of 9-ethynyl-9-hydroxyanthrone and TNT

dimer	optimized structure	E_{stab} /kJ·mol ⁻¹	HOMO	LUMO	E_{HOMO} /eV	E_{LUMO} /eV
EHAO-TNT-1		7.60			-6.79	-3.58
EHAO-TNT-2		9.89			-6.87	-3.25
EHAO-TNT-3		3.04			-6.65	-3.68

4 结论

通过量子化学方法计算了 9-乙炔基-9-羟基蒽酮分子空间结构、分子轨道分布。采用 TD-B3LYP/6-31G(d,p) 方法, 计算得到 9-乙炔基-9-羟基蒽酮从 S₀→S₁ 的激发能为 3.42 eV, 即 363 nm, 与实验值

376 nm 接近。通过含时密度泛函理论 (TDDFT) 和单激发组态 (CIS) 相结合的计算方案进行了发射能的计算, 纯泛函 OLYP 和 BLYP 的预测结果分别为 445 nm 和 447 nm, 与实验值 443 nm 符合较好。

通过前线轨道分析, 发现 CH₃OH 与 9-乙炔基-9-羟基蒽酮作用后, 第一激发态跃迁仍然是在 9-乙炔基-

9-羟基蒽酮分子内发生,但 HOMO 和 LUMO 的能量会受到一定程度的影响,从而使原有的荧光性能受到一定影响。TNT 与 9-乙炔基-9-羟基蒽酮作用后, HOMO 轨道仍然分布在 9-乙炔基-9-羟基蒽酮上,但 LUMO 轨道则转移到 TNT 上。因此,发生第一激发态跃迁时,将发生分子间电子转移,从而引起荧光猝灭效应。

参考文献:

- [1] Zhou Q, Swager T M. Methodology for enhanced the sensitivity of fluorescent chemosensors: Energy migration in conjugated polymer[J]. *J Am Chem Soc*, 1995, 117(26): 7017–7018.
- [2] Kim Y, Zhu Z, Swager T M. Hyperconjugative and inductive perturbations in poly(phenylene vinylenes) [J]. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 452–453.
- [3] CHANG Chang-ping, CHAO Chun-yu, HUANG Jun-huo. Fluorescent conjugated polymer films as TNT chemosensors[J]. *Synthetic Metals*, 2004, 144: 297–301.
- [4] Liu Y, Mills R C, Boncella J M, et al. Fluorescent polyacetylene thin film sensor for nitroaromatics [J]. *Langmuir*, 2001, 17: 7452.
- [5] Wang H, Lin T, Bai F. Fluorescence quenching behaviour of hyperbranched polymer to the nitro-compounds[C] // Proceedings of the NATO Advanced Study Institute on Nanoengineered Nanofibrous Materials, Turkey, 2004: 459–468.
- [6] 刘勇,熊鹰,舒远杰,等. 芳香炔醇的合成及其与 TNT 荧光猝灭研究[J]. *含能材料*, 2009, 17(6): 751–752.
LIU Yong, XIONG Ying, SHU Yuan-jie, et al. Synthesis of aromatic alkyol and fluorescence quenching with TNT[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(6): 751–752.
- [7] Becke A D. Density functional thermochemistry III. The role of exact-exchange[J]. *J Chem Phys*, 1993, 98: 5648.
- [8] 王溢磊,吴国是. 香豆素衍生物的荧光发射能计算及 XC 泛函的合理选择[J]. *物理化学学报*, 2007, 23(12): 1831–1838.
WANG Yi-lei, WU Guo-shi. Proper choice of XC functionals and calculations of fluorescence-emitting energies for coumarin derivatives[J]. *Acta Phys-Chim Sin*, 2007, 23(12): 1831–1838.
- [9] 王溢磊,吴国是. ESIPT 和 TICT 荧光发射的电子结构特征及发射能计算[J]. *物理化学学报*, 2008, 24(4): 552–560.
WANG Yi-lei, WU Guo-shi. Electronic structure characteristics of ESIPT and TICT fluorescence emissions and calculations of emitting energies[J]. *Acta Phys-Chim Sin*, 2008, 24(4): 552–560.
- [10] Andreas Dreuw, Martin Head-Gordon. Failure of time-dependent density functional theory for long-range charge-transfer excited states: The zincbacteriochlorin-bacteriochlorin and bacteriochlorophyll-spheroidene complexes[J]. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 4007–4016.
- [11] Yatsuhashi T, Inoue H. Molecular mechanism of radiationless deactivation of aminoanthraquinones through intermolecular hydrogen-bonding interaction with alcohols and hydroperoxides [J]. *J Phys Chem A*, 1997, 101(44): 8166–8173.
- [12] Biczók L, Valat P, Wintgens V. Effect of molecular structure and hydrogen bonding on the fluorescence of hydroxy-substituted naphthalimides[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 1999(1): 4759–4766.
- [13] Jerzy Herbich, Michal Kijak, Anna Zielinska. Fluorescence quenching by pyridine and derivatives induced by intermolecular hydrogen bonding to pyrrole-containing heteroaromatics [J]. *J Phys Chem A*, 2002, 106: 2158–2163.
- [14] Krisztina Sebök-Nagy, László Biczók. Effect of protonation and hydrogen bonding on the fluorescent properties and exciplex formation of *N*-(4-pyridyl)-1,2-naphthalimide [J]. *Photochem Photobiol Sci*, 2004(3): 389–395.
- [15] Yang J S, Swager T M. Fluorescent porous polymer films as TNT chemosensors: Electronic and structural effects[J]. *J Am Chem Soc*, 1998, 120: 11864–11873.

Theoretical Study on Structure and Fluorescence Properties of 9-Ethynyl-9-hydroxyanthrone

XIONG Ying, LIU Yong, LIU Xue-yong, ZHONG Fa-chun, ZHANG Yong, SHU Yuan-jie

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

Abstract: The excitation energy (3.4 eV) and emission energy (2.7 eV) of 9-ethynyl-9-hydroxyanthrone (EHAO) were obtained from time-dependent theoretical functional theory (TDDFT) and single-excitation configuration interaction (CIS) method. The effects of CH₃OH and TNT on the fluorescence spectrum of 9-ethynyl-9-hydroxyanthrone were described by the front orbital theory. Results show that the electronic transition of the first excited state of the EHAO-CH₃OH complex only occurs in the EHAO moiety, while the fluorescence properties were changed. In the complex of EHAO and TNT, HOMO is located in EHAO, and LUMO in TNT molecule. It suggests that intermolecular electron transfer occurs during the transition of the first excited state, which results in the fluorescence quenching effect.

Key words: quantum chemistry; 9-ethynyl-9-hydroxyanthrone (EHAO); fluorescence; detection

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.02.015