

香豆素类查尔酮化合物的合成及光学特性^{*}

孙一峰¹, 许炎妹², 梁惠芬¹, 张东娣³, 鲁敬荣³, 潘文龙¹, 宋化灿¹

(1 中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275;
2 郑州轻工业学院材料与化学工程学院, 河南 郑州 450002;
3 泰山学院化学系, 山东 泰安 271021)

摘 要: 合成了 12 个含香豆素单元的查尔酮化合物, 采用 ¹H NMR、¹³C NMR、MS 和元素分析等手段对它们进行了表征, 通过测定最大紫外吸收波长、摩尔吸光度、最大荧光发射波长和 Stokes shift 值等参数。结果表明这类化合物有较大的摩尔吸光度和较小的 Stokes 位移值, 作为发光材料值得进一步研究。

关键词: 合成; 香豆素; 紫外最大吸收波长; 荧光最大发射波长

中图分类号: O621.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2007) 02-0055-04

有机双光子材料在上转换激励^[1]、光限幅^[2]、三维数据存储^[3]、双光子荧光显微与成像^[4]、光动力学治疗^[5]等方面有很好的应用前景和应用价值, 同时这类化合物有较好的生物活性^[6-7]。因此, 对这类化合物的研究具有很大的现实意义。香豆素类化合物荧光量子产率较高、性质稳定, 易于合成, 是理想的光电材料研究对象。本课题组曾初步考察过含香豆素和西佛碱端基的化合物与含香豆素的查尔酮化合物^[8], 后者的在相对双光子诱导荧光强度等方面表现出较好的性质。因此, 我们在此基础上设计、合成出了系列含香豆素的查尔酮化合物, 利用 ¹H NMR、¹³C NMR、MS 和元素分析方法对它们的结构进行了表征, 对它们的紫外吸收和荧光发射等光学特性进行了初步研究。其合成路线与结构如图 1。

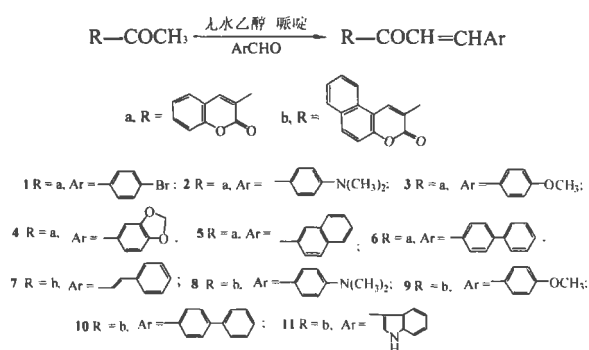


图 1 化合物的合成路线与结构

Fig. 1 Synthetic route and structures of samples

1 实验部分

1.1 产物合成

1.1.1 主要仪器和试剂 DPX-300 核磁共振仪 (Bruker AVANCE), VGZAB-MS 质谱仪, 岛津 UV160A 紫外吸收光谱仪, F-4500 荧光光谱仪。试剂均为市售分析纯或化学纯试剂。

1.1.2 产物合成通法 3-甲酰基香豆素按照文献 [6] 方法合成。在 50 mL 圆底烧瓶中分别加入 1.5 mmol 3-甲酰基香豆素、1.5 mmol 醛、15 ~ 20 mL 无水乙醇和 0.5 mL 哌啶, 回流 2.5 ~ 3.0 h (TCL 跟踪反应)。蒸发出少量溶剂后自然冷却, 产物会结晶出来。过滤出产物后, 浓缩母液回收产品。以乙醇和丙酮混合液 (体积比为 2 : 1) 重结晶, 得纯品。

化合物 1: 49.3%, θ_{mp} 193 ~ 194 °C; ¹H NMR: 7.41 (d, $J = 7.0$ Hz, 2H), 7.56 (s, 4H), 7.22 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H), 7.84 (d, $J = 15.7$ Hz, 1H), 8.00 (d, $J = 15.7$ Hz, 1H); ¹³C NMR: 117.2 119.0 124.9 125.5 125.6 130.5 130.7 132.6 134.2 134.8 144.0 148.8 155.7 160.1, 186.7; MS m/z : 355.1 [M + 1]⁺ (计算值, C₁₈H₁₂BrO₃, 355.0)。

化合物 2: 44.6%, θ_{mp} 213 ~ 214 °C; ¹H NMR: 3.08 (s, 6H), 6.78 (d, $J = 7.3$ Hz, 2H), 7.33 ~ 7.42 (m, 2H), 7.61 (s, 1H), 7.63 (d, $J = 1.5$ Hz, 1H), 7.65 ~ 7.70 (m, 2H), 7.79 (d, $J = 15.5$ Hz, 1H), 7.92 (d, $J = 15.5$ Hz, 1H), 8.58 (s, 1H); ¹³C NMR:

* 收稿日期: 2006-04-29

基金项目: 广东省自然科学基金资助项目 (2004B30101007 2003C103006)

作者简介: 孙一峰 (1967 年生), 男, 博士, 副教授, 通讯联系人: 宋化灿; E-mail: yhxhc@mail.sysu.edu.cn

40.9 112.8 117.0 119.2 120.3 125.3 126.8
130.3 131.5 134.2 146.6 147.7 149.7 149.3
155.1 158.2 186.4 MS m/z 320.3 $[M+1]^+$ (计算
值, $C_{20}H_{18}NO_3$, 320.3)。

化合物 **3** 43.4%, θ_{mp} 153 ~ 154 °C; 1H NMR:
3.84 (s, 3H), 6.95 (d, $J=11.4$ Hz, 2H), 7.42 (m,
2H), 7.86 (m, 4H), 8.07 (m, 1H), 8.55 (s, 1H); ^{13}C
NMR: 56.3 114.8 117.1 119.0 122.0 125.4
125.7 125.9 128.0 130.4 131.2 134.5 145.5
148.2 155.6 159.8 162.4 186.7。

化合物 **4** 31.4%, θ_{mp} 180 ~ 182 °C; 1H NMR:
6.05 (s, 2H), 6.88 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.19 (dd, J_1
 $=8.0$ Hz, $J_2=1.7$ Hz, 1H), 7.24 (d, $J=1.6$ Hz
1H), 7.35 ~ 7.44 (m, 3H), 7.66 ~ 7.71 (m, 2H),
7.82 (s, 2H), 8.64 (s, 1H); ^{13}C NMR: 102.1 107.6
109.1 117.1 122.5 125.4 126.3 130.4 134.6
145.5 148.4 MS m/z 321.1 $[M+1]^+$ (计算值,
 $C_{19}H_{15}O_3$, 321.1)。

化合物 **5** 38.2%, θ_{mp} 184 ~ 186 °C; 1H NMR:
7.28 (s, 2H), 7.38 ~ 7.45 (m, 1H), 7.53 ~ 7.56 (m,
2H), 7.70 ~ 7.72 (m, 2H), 7.87 (m, 4H), 8.09 (t, J
 $=3.7$ Hz, 3H), 8.64 (s, 1H); ^{13}C NMR: 117.2
119.0 124.5 124.6 125.4 127.1 127.9 128.2
129.1 129.2 130.5 131.6 132.8 133.7 134.7
135.0 145.6 148.6 155.7 MS m/z 327.2 $[M+1]^+$
(计算值, $C_{22}H_{15}O_3$, 327.1)。

化合物 **6** 43.5%, θ_{mp} 205 ~ 206 °C; 1H NMR:
7.28 (s, 1H), 7.36 ~ 7.42 (m, 2H), 7.44 ~ 7.51 (m,
3H), 7.64 ~ 7.72 (m, 5H), 7.72 (d, $J=10.0$ Hz
2H), 7.79 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 7.96 (d, $J=10.9$ Hz
1H), 8.28 (s, 1H); ^{13}C NMR: 117.2 119.0 124.2
125.4 127.5 128.0 128.3 129.9 130.5 134.2
134.7 140.6 144.0 145.1 148.6 MS m/z 353.3
 $[M+1]^+$ (计算值, $C_{24}H_{17}O_3$, 353.1)。

化合物 **7** 48.7%, θ_{mp} 166 ~ 167 °C; 1H NMR:
7.28 ~ 7.43 (m, 3H), 7.50 ~ 7.55 (m, 3H), 7.63 (t, J
 $=14.0$ Hz, 1H), 7.67 (d, $J=2.5$ Hz, 1H), 7.71 ~
7.81 (m, 2H), 7.96 (d, $J=8.1$ Hz, 1H), 8.14 (d, J
 $=9.0$ Hz, 1H), 8.44 (d, $J=8.4$ Hz, 1H); ^{13}C NMR:
117.0 122.3 127.1 127.8 127.9 129.3 129.6
129.8 130.2 130.7 136.5 142.1 144.4 145.6
MS m/z 353.4 $[M+1]^+$ (计算值, $C_{24}H_{17}O_3$,
353.1)。

化合物 **8** 51.5%, θ_{mp} 243 ~ 245 °C; 1H NMR:
3.10 (s, 6H), 6.33 (d, $J=8.7$ Hz, 2H), 7.53 (d, J
 $=9.0$ Hz, 1H), 7.69 ~ 7.65 (m, 3H), 7.74 ~ 7.79 (m,

1H), 7.92 ~ 7.96 (m, 3H), 8.12 (d, $J=9.1$ Hz
1H), 8.44 (d, $J=8.3$ Hz, 1H), 9.41 (s, 1H); ^{13}C
NMR: 40.7 112.5 113.7 119.4 122.3 124.5
126.9 129.4 129.6 130.2 130.7 131.6 136.0
143.7 146.6 156.2 160.0 186.3 MS m/z 370.3
 $[M+1]^+$ (计算值, $C_{24}H_{20}NO_3$, 370.1)。

化合物 **9** 48.5%, θ_{mp} 183 ~ 185 °C; 1H NMR:
3.87 (s, 3H), 6.97 (d, $J=8.7$ Hz, 2H), 7.28 (s
1H), 7.53 (d, $J=9.1$ Hz, 1H), 7.73 (m, 2H), 7.77
(m, 1H), 7.97 (m, 2H), 8.02 (m, 2H), 8.13 (d, J
 $=9.1$ Hz, 1H), 8.43 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 9.41 (s
1H); ^{13}C NMR: 60.0 113.6 114.8 116.9 122.2
122.3 123.9 127.0 128.2 129.6 130.7
130.7 131.3 136.4 144.2 145.4 156.4 162.4
186.7。

化合物 **10** 57.2%, θ_{mp} 164 ~ 166 °C; ^{13}C
NMR: 113.2 116.8 122.0 124.3 127.0 127.1
127.3 127.4 127.5 127.8 127.9 129.1 129.2
129.4 129.6 130.0 130.1 130.5 136.7 138.6
139.4 141.3 144.1 156.5 159.3 MS m/z 403.3
 $[M+1]^+$ (计算值, $C_{28}H_{19}NO_3$, 403.1)。

化合物 **11** 42%, $\theta_{mp} > 250$ °C; 1H NMR: 6.78
(d, $J=2.0$ Hz, 1H), 6.89 (dd, $J=9.0$ 2.0 Hz, 1H),
7.55 ~ 7.62 (m, 4H), 7.69 (d, $J=16.0$ Hz, 1H),
7.84 (d, $J=9.0$ Hz, 1H), 8.15 (d, $J=9.0$ Hz, 2H),
8.35 (dd, $J=9.0$ 1.0 Hz, 2H), 8.62 (d, $J=16.0$
Hz, 1H), 8.68 (s, 1H), 8.76 (s, 1H), 11.20 (s, 1H);
IR (KBr) ν / cm^{-1} : 1706 1597 1550 1448 1247 1181;
FAB-MS m/z 393 $[M+H]^+$, 2), 77(100), 57
(94)。元素分析 (w %), 括号里的数字为计算值,
 $C_{26}H_{16}O_4$): C 79.36(79.58), H 4.05(4.11)。

1.2 化合物光谱的测定

精确称量少许样品溶解在氯仿中, 分别用紫外
吸收光谱仪和荧光发射光谱仪测试样品的最大紫外
吸收波长 (λ_a)、荧光发射波长 (λ_e)。计算出每
个样品的摩尔吸光度 (ϵ) 和 Stokes shift 值 (表 1)。

2 结果与讨论

2.1 产物合成

以水杨醛或 2-羟基-1-萘醛为原料, 和乙酰乙
酸乙酯缩合得到 3-乙酰基香豆素类化合物, 该化
合物再和芳香族醛缩合得到目标产物。整个反应条
件温和, 产物用乙醇-丙酮 (体积比为 2:1) 重结
晶便可得到纯化合物。第一步缩合时醛与乙酰乙酸
乙酯的摩尔比尽可能为 1:1, 否则产物收率明显降
低, 不易提纯。第二步反应所用乙醇要充分干燥,

表 1 产物在氯仿中的 $\lambda_{a\max}$ 、 ϵ 、 λ_e 和 Stokes shift 值¹⁾

Tab. 1 The values of λ_a , ϵ , λ_e and Stokes shift of samples in chloroform

样品	c	λ_a	ϵ	λ_e	Stokes shift
16	1.014	351.5	2.126	435.6	5492.66
27	1.003	460.0	2.876	516.4	1374.30
38	1.536	372.0	2.529	421.6	3162.56
49	1.001	308.8	1.658	422.4	8709.18
510	1.023	488.0	0.699	529.4	1602.49
611	1.012	349.2	1.917	426.3	5179.23
712	0.994	378.6	0.664	439.2	3644.43
813	1.003	461.0	2.579	476.2	692.39
914	1.180	404.5	3.172	456.8	2830.46
1015	0.995	380.6	0.993	445.3	3817.53

1) 单位: c 为 $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; λ_a 为 nm; ϵ 为 $10^{-6} \text{ L mol}^{-1}$; λ_e 为 nm; Stokes shift 值为 nm^{-1}

反应应在回流状态下进行, 否则产物收率明显降低。反应结束后, 挥发去少量乙醇, 冷却后产物会结晶出来。

2.2 产物光谱特性

以氯仿为溶剂, 分别测得样品的最大紫外吸收波长、吸光度和最大发射光波长, 并由样品浓度和吸光度计算出每个样品的摩尔吸光度。作为理想的有机双光子材料, 一般希望有较大的荧光量子产率。当然, 有较强荧光量子产率的有机分子必然对特定波长的光有较大的 ϵ 。2、3、8 和 9 有较大的 ϵ , 其数值分别为: 2.876×10^6 、 2.529×10^6 、 2.579×10^6 和 3.172×10^6 。

在溶液中, 分子的荧光发射相对于吸收位移到较长的波长, 这是由于受激分子通过震动弛豫失去转动能量, 同时受激分子与溶液中溶剂分子或非受激分子的碰撞也会导致其能量的损失。这些不可避免的现象均使受激分子的能量降低。即在激发和发射之间必然存在能量损失。当这种分子以发光形式释放出能量再重新返回基态时, 由于其能量要比其跃迁时所吸收的光的能量低, 发出的荧光光波长要比吸收光波长长。Stokes 位移值的大小正反映出了

有机分子在吸收和发射过程中能量损失的情况。如果分子的 Stokes 位移值较小, 说明分子在吸收和发射过程中能量的损失较小, 反之在吸收和发射过程中能量的损失较大。从表 1 发现, 化合物 2、5 和 8 的 Stokes 位移值比较小, 尤其是化合物 8 只有 692.39 nm^{-1} , 说明这 3 个化合物在光吸收和发射过程中的能量损失较小, 这一点, 对于发光材料是有利的。关于化合物 8 的 Stokes 位移值非常小的原因, 有待进一步研究。

参考文献:

[1] MUKHERJEE A. Two photon pumped upconverted lasing in dye doped polymer waveguides[J]. Appl Phys Lett 1993 62(26): 3423.

[2] SPANGLER C W. Recent developments in the design of organic materials for optical power limiting[J]. J Mater Chem, 1999 9: 2013.

[3] CUMPTON B H, ANATHAVEL S B, BARLOW S et al. Two photon polymerization initiators for three dimensional optical data storage and microfabrication[J]. Nature 1999 398: 51.

[4] 雷虹, 黄振立, 汪河洲. 有机材料的双光子吸收物理特性及其应用[J]. 前沿进展, 2003 32(1): 19.

[5] BHAWAIKAR J D, HE G S, PARK P N. Nonlinear multiphoton processes in organic polymeric materials[J]. Rep Prog Phys 1996 59: 1041.

[6] MRAN M, KHAN S A. Synthesis of 3, 5-disubstituted isoxazolines as potential antibacterial and antifungal agents[J]. Indian J Heterocyclic Chem, 2004 13(3): 213.

[7] LEVAIA I, JEKO J, BRAHMBHATT D I. Synthesis of 4-substituted 5-aryl-3-(3-coumarinyl)-2-pyrazolines by the reaction of 3-aryl-1-(3-coumarinyl) propen-1-ones with hydrazines[J]. J Heterocyclic Chem, 2005 42(6): 1231.

[8] HUANG Z L, LIN, SUN Y F et al. Synthesis and photophysical characterization of two new coumarinyl-based organic molecules with two photon induced fluorescent emission[J]. J Mol Structure 2003 657: 343.

Synthesis and Preliminary Optical Study of Coumarin Derivatives

SUN Yi-feng¹, XU Yan-mei², LIANG Hui-fei¹, ZHANG Dong-di³,
LU Jing-rong³, PAN Wei-bing¹, SONG Hua-can¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China
2. College of Materials and Chemical Engineering Zhengzhou University of Light Industry
Zhengzhou 450002, China
3. Department of Chemistry, Taishan University Taian 271024, China)

Abstract Twelve compounds containing coumarin fragment were synthesized. Their structures were established by ¹H NMR, ¹³C NMR and MS methods. Their optical behaviors were investigated preliminarily by their λ_a , ϵ , λ_e and Stokes shift. The results showed that these compounds possess a high ϵ values and a low Stokes shift values, it is worthy for them to be investigated further as optical emission materials.

Key words synthesis; coumarin; λ_a ; λ_e .

(上接第 35 页)

[4] 鲍士旦. 土壤农化分析 [M]. 3 版. 北京: 中国农业出版社, 2000. 178

[5] CRAUL P J. A description of urban soil and their desire characteristics [J]. Journal of Agriculture, 1985, 11 (11): 330 - 339

[6] 廖金凤. 城市化对土壤环境的影响 [J]. 生态科学, 2001, 20 (1): 91 - 95.

[7] 管东生, 何坤志, 陈玉娟. 广州城市绿地土壤特征及其对树木生长的影响 [J]. 环境科学研究, 1998, 11 (4): 51 - 54

[8] 胡素英, 刘豫明. 广州地区园林土壤质量现状分析 [J]. 广东农业科学, 2003 (5): 36 - 38

[9] 文启孝, 林心雄. 红壤地区土壤有机质的含量特征 [M]. / 李庆远. 中国红壤. 北京: 科学出版社, 1983. 119 - 127.

A Study on the Soil Properties of Urban Green Space in Guangzhou and the Impact of Human Activities on Them

ZHUO Wei-shan¹, TANG Jin-feng¹, GUAN Dong-sheng²
(1. Laboratory Center Sun Yat-sen University, Zhuhai 519082, China
2. Department of Environmental Science Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract The soil properties of Guangzhou urban vegetation and the distribution regulations in different functional zones were studied to analyze the possible influence of human activities and assessed the soil quality. The results indicated that the surface soil was dominated by sandy loam and light loam. Surface soil had high gravel content, high bulk density. The pH values of soil were distinctly high as compared with natural soils and dominated by neutrality and alkali. Soil organic matter and total N were low, but total P was a little higher than natural soils. The order of soil quality coefficient in functional zones was new residence > old industry > newly developed > old residence > traffic area > inner commercial > park.

Key words soil properties; green space; functional zones; Guangzhou city