

2-(2'-羟基苯基)苯并咪唑异构体的合成及其在溶液和固态中的荧光发射行为研究

doi:10.20269/j.cnki.1674-7100.2025.6004

倪庆虎 吕智博
刘峻豪 贾彦荣

浙江理工大学
化学与化工学院
浙江 杭州 310018

摘要:以苯并咪唑为母体,在N₁位引入苯腈基,在C₂位上引入位置异构的2'-羟基苯基(酚环),分别合成了3种异构体分子bHBI、bHBI-mL和bHBI-pL,并对其在溶液中和固态中的荧光发射行为进行研究。研究表明,酚环中N,N-二乙基的引入及其位置异构引起了分子荧光性能的显著差异。在溶液中,bHBI-mL的荧光发射波长表现出正向溶剂变色效应,且在质子性溶剂中猝灭;而bHBI的荧光发射随溶剂极性的变化不明显;bHBI-pL则在不同极性溶剂中均发生猝灭。3种异构体分子在晶态中的荧光发射行为主要归因于酚环中N,N-二乙基的引入和位置异构,引起了分子偶极矩和分子堆积方式的巨大变化。bHBI和bHBI-mL晶体分别呈现出绿色和青色荧光,研磨前后发射波长略有变化,但变化不大。bHBI的荧光发射来自于一种介于醇式和酮式之间的、具有分子内氢键的稳定构象异构体。bHBI-pL晶体则在研磨前后发生了高对比度的颜色变化(暗红色到明亮的橙色),具有明显的“on-off-on”荧光开关特性,其晶体荧光来自于暗态TICT发射,研磨后分子构型平面化,荧光强度激增。这些具有高对比度的荧光分子在防伪包装等领域有着巨大的潜在应用价值。

关键词:力致荧光变色;位置异构;苯并咪唑;酚环;包装防伪

中图分类号: O626.23; TB34

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2025)06-0029-09

引文格式:倪庆虎,吕智博,刘峻豪,等.2-(2'-羟基苯基)苯并咪唑异构体的合成及其在溶液和固态中的荧光发射行为研究[J].包装学报,2025,17(6):29-37.

1 研究背景

力致荧光变色(MFC),即在力的作用下能够产生荧光波长或强度变化的一种动态光学现象^[1]。具有MFC性质的有机小分子已初步应用于传感器^[2]、数据存储^[3]和包装防伪^[4]等领域。在分子结构上,

取代基团的空间位置差异会引起偶极矩、共轭程度等方面的变化,进而影响分子的光物理性能,同时引起的分子间相互作用的改变也会导致分子堆积方式发生变化,进而改变分子的MFC性质。Zhang Y. Y.等^[5]报道了4种不同取代基的香豆素衍生物,仅引入甲基基团,使该分子具有较大的空间效应,分子

收稿日期: 2025-08-29

作者简介:倪庆虎,男,硕士生,主要研究方向为有机荧光小分子的合成及荧光性能,E-mail:19857122602@163.com

通信作者:贾彦荣,女,实验师,主要从事有机荧光发光材料及其潜在应用研究,E-mail:jiayr102518@163.com

层间的距离较大,表现出蓬松的堆积模式,分子的MFC活性增强。Jia J. H. 等^[6]设计了具有D- π -A结构的3个邻、间、对位置的异构分子,3个分子都具有MFC活性,但不同的取代基位置,分子的荧光变色行为不尽相同。在晶相固体中,分子构象需适当调整,这种调整不仅取决于 π - π 或偶极作用等分子间的强相互作用力,还会受到C—H \cdots O、C—H \cdots N、C—H \cdots π 、范德华力等分子间弱作用力的影响。然而,氢键具有方向性,分子偶极矩是个矢量,这就决定了基团在分子上不同的空间位置必然会对上述两者产生显著影响,进而影响分子堆积时的分子排列取向。因此,基团的引入和位置空间异构是一种调控化合物MFC活性的有效手段。

对于2-(2'-羟基苯基)苯并咪唑类衍生物(HBIgens),分子内羟基基团与苯并咪唑母体间较易发生激发态分子内质子转移(ESIPT),这种质子转移显著影响HBIgens的光物理性能。基于ESIPT分子的研究发现,其取代基团的引入和位置变化将显著促进电荷重组,进而影响分子共轭、电子跃迁及异构体的产生^[7-10]。Y. Houari 等^[11]研究发现,二烷基氨基基团能够有效调节激发态势能面,HBIgens分子的ESIPT效应由于供电子基团的存在而显著减弱。Lu X. M. 等^[12]报道了4种2-(2'-羟基苯基)苯并噻唑(HBO)衍生物的ESIPT行为,通过吸电子和给电子基团来控制ESIPT反应的能垒。研究结果表明,吸电子基团降低了ESIPT反应的能垒,而给电子基团则可以抑制HBO的ESIPT反应。Wang G. 等^[13]采用飞秒瞬态吸收光谱和理论计算,研究了2-(2'-羟基苯基)苯并咪唑(HBI)和2-苯基-1H-苯并咪唑(BI)的时间分辨荧光性能及激发态动力学。结果发现,HBI在激发态 S_1 态时具有双荧光行为,短波长和长波长荧光分别来自酚类和酮类异构体,并在键长扫描过程中证实了HBI激发态中ESIPT的存在。Yao D. D. 等^[14]在研究2-(2'-羟基苯基)苯并噻吩(BTZ)衍生物 m -OH(取代基在羟基间位)和 p -OH(取代基在羟基对位)中发现,酚环上的取代基位置显著影响着分子的荧光性能, m -OH型分子的固体荧光发射波长主要是归因于分子ESIPT激发态。随着取代氨基的供电子能力降低表现出明显的蓝移;相反, p -OH型分子的固体荧光发射波长则随着供电子能力的降低而出现红移。烯醇式和酮式互变异构体衍生物的几何形状理论计算结果显示, m -OH和

p -OH的LUMO轨道电子分布非常相似,而HOMO轨道的则不同,这与取代基的种类和取代位置有关。 m -OH型分子中,取代基位置相同,取代基分别为二甲氨基、二苯氨基、咪唑,其分子的HOMO能级下降大于LUMO能级的,能隙增大,相应的发射光谱蓝移。 p -OH型分子则相反,能隙减小,其发射光谱红移。以上研究结果表明,在HBIgens衍生物中,酚环中取代基的位置及种类是调控分子荧光性能的有效手段。

本研究以苯并咪唑为母体,分别在 N_1 位引入膦基苯基,在 C_2 位上引入2'-羟基苯基(酚环),并通过在酚环中引入供电子基团和改变其在羟基的间位或对位位置,研究了基团的引入及位置异构对苯并咪唑类衍生物在溶液中和固体中的光物理性质影响,通过理论计算和荧光性能的研究,揭示具有酚环取代基的苯并咪唑类衍生物荧光分子MFC活性的影响机制。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

1) 试剂

邻氟硝基苯(纯度为98%)、焦亚硫酸钠($Na_2S_2O_5$),阿拉丁试剂(上海)有限公司;对膦基硝基苯(纯度为98%)、无水硫酸钠、乙醛(体积分数为40%),上海麦克林生化科技股份有限公司;Pd/C(Pd纯度为10%),萨恩化学技术(上海)有限公司; N,N -二甲基甲酰胺(DMF)、石油醚、苯、乙酸乙酯、二氯甲烷、丙酮,杭州高晶精细化工有限公司;正己烷、乙腈,杭州双林化工有限公司;二甲亚砜,天津市科密欧化学试剂有限公司; $CDCl_3$ 、DMSO- d_6 ,北京伊诺凯科技有限公司。所用试剂均为分析纯,且部分试剂在使用前进行了重结晶或蒸馏纯化。

2) 仪器

集热式磁力搅拌器,DF-101Z,浙江钢米科技有限公司;精密增力电动搅拌器,JJ-1,金坛市江南仪器厂;X射线衍射仪(XRD),DX2700,日本理学株式会社;紫外光谱仪,UV3600plus,日本岛津仪器有限公司;荧光光谱仪,Berkin Elmer LS55,美国珀金埃尔默股份有限公司;高分辨质谱仪,Waters TOFMS GCT Premier,美国沃特世公司;核磁共振波谱仪,Bruker Avance II DMX 400MHZ,德国Bruker公司。

2.2 实验方法

2.2.1 化合物的合成路径

以 N, N-二甲基甲酰胺为溶剂, 将一定量的合成中间体 4-(2-氨基苯基氨基)苯甲腈分别和水杨醛、4-(二乙氨基)-2-羟基苯甲醛、5-二乙氨基-2-羟基苯甲醛加入烧瓶中, 并加入焦亚硫酸钠, 120~140 °C 反应过夜。将反应液萃取, 柱色谱分离后, 分别得到了纯的分子化合物 bHBI、bHBI-mL 和 bHBI-pL (合成路径见图 1)。

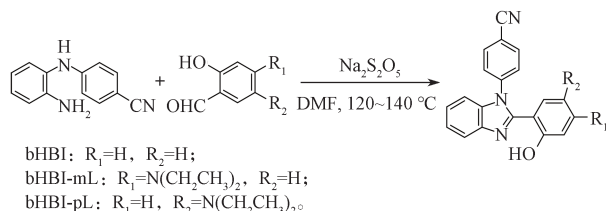


图 1 目标化合物的合成路径

Fig. 1 Synthetic route of bHBI, bHBI-mL and bHBI-pL

2.2.2 表征与测定

化合物熔点由 OptiMelt 自动熔点仪测定。¹H NMR

(400 MHz) 谱图以及 ¹³C NMR (100 MHz) 谱图在 Bruker Avance II DMX400MHz 液体超导核磁共振仪上进行测试, 使用 CDCl₃ 或者 DMSO-d₆ 作为氘代试剂, 内标为四甲基硅烷 (TMS)。化合物紫外吸收光谱通过 Shimadzu UV 3600 Plus 型光谱仪测试, 荧光光谱在 Perkin Elmer LS55 型荧光光谱仪上测试。高分辨质谱在 Waters TOFMS GCT Premier 质谱仪上测试。X 射线衍射粉末在 DX2700 型衍射仪上测试, 入射源为 Cu-Kα 射线, 以 0.3 (°)/min 的扫描速率在 30 kV 及 30 mA 的条件下测定。X-射线单晶衍射在 Bruker Gemini Ultra CCD 衍射仪上测试。

3 实验结果与讨论

3.1 结构分析

利用核磁共振仪和高分辨质谱仪等对 bHBI、bHBI-mL 和 bHBI-pL 3 种化合物的结构进行表征, 结果如图 2~3 所示。

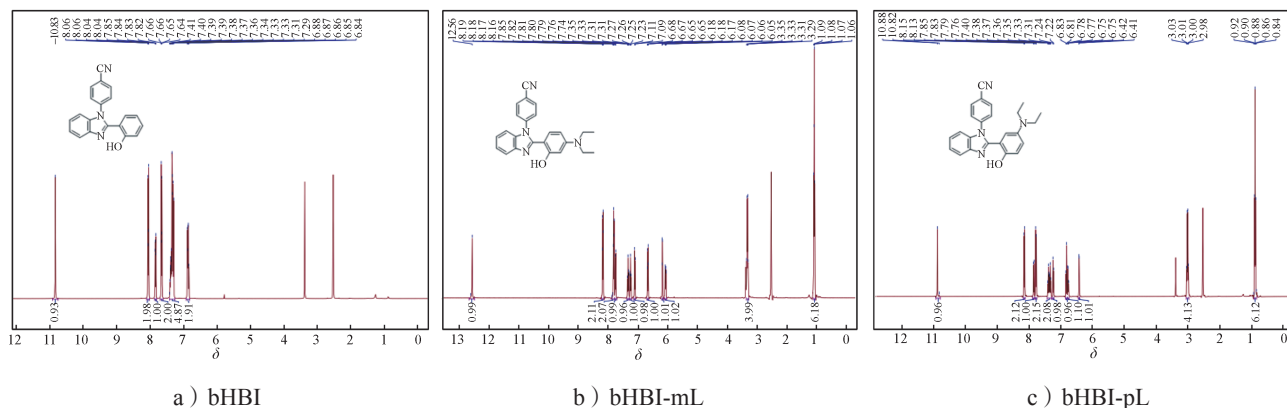


图2中 ^1H NMR谱的化学位移值、氢的积分及氢的耦合均与已知结构的3种化合物相匹配。图3中bHBI、bHBI-mL和bHBI-pL 3种化合物的分子离子峰分别为312.1137, 383.1869, 383.1870, 这与其分子离子的精确分子量312.1132, 183.1867, 383.1867相吻合。图2~3的实验数据表明, 所得产物均为目标产物。

3.2 光物理性质分析

3.2.1 溶液中的光物理性质

bHBI、bHBI-mL和bHBI-pL在不同极性溶剂(正己烷、苯、二氯甲烷、乙酸乙酯、乙腈、甲醇)中的吸收光谱如图4所示。

由图4可以看出, 在非质子性溶剂中, 3种化合物的吸收曲线随着溶剂极性的增加略有变化; 但在质子性溶剂(甲醇)中, 吸收曲线发生了明显变化。这可能是由于这3种化合物分子中存在酚羟基, 容易与极性溶剂生成分子间氢键, 从而影响了分子存在的结构形式。bHBI、bHBI-mL和bHBI-pL在二氯甲烷中的摩尔消光系数分别为: 1.76×10^4 , 3.59×10^4 , $2.01 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 其数量级说明分子的吸收归属于 $\pi-\pi^*$ 跃迁。

随后, 对3种异构体在不同溶剂中的发射光谱进行了测试, 结果如图5所示, 其中的插图为光源波长为365 nm条件下化合物在不同极性溶液中的荧光照片, 溶剂从左至右依次为正己烷、二氯甲烷、乙酸乙酯、乙腈、甲醇。

由图5可知, 随着溶剂极性的增加, bHBI的荧光发射波长发生微小蓝移($\Delta\lambda_{\text{em}}=8 \text{ nm}$), 且荧光发射强度逐渐变弱。bHBI-mL在正己烷中呈现出的双发射峰可能对应着该分子在溶液态形成的醇式(419 nm)和酮式(500 nm)两种异构体^[15]。而在其它非质子性溶剂中, 其荧光发射波长则随着溶剂极性的增加呈现出正向溶剂变色效应, 发生了明显的红移。在质子性溶剂(甲醇)中出现了荧光猝灭现象, 可能是分子和质子性溶剂在激发态下的氢键增强, 导致分子在激发态的内部转化效率显著提升, 进而使得该分子荧光发生猝灭^[16]。bHBI-pL的荧光发射在非质子性溶剂和质子性溶剂中均发生了猝灭现象。以上实验结果表明, 取代基的引入及取代基的位置异构对分子在溶液中的荧光性能有着显著影响。

3.2.2 固态的光物理性质

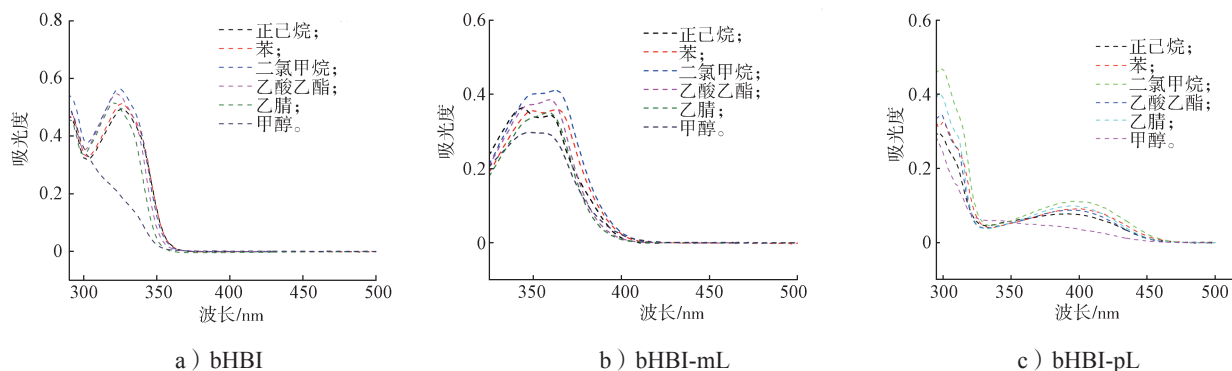


图4 不同极性溶剂中bHBI、bHBI-mL、bHBI-pL的吸收光谱

Fig. 4 Absorption spectra of bHBI, bHBI-mL, and bHBI-pL in solvents of different polarities

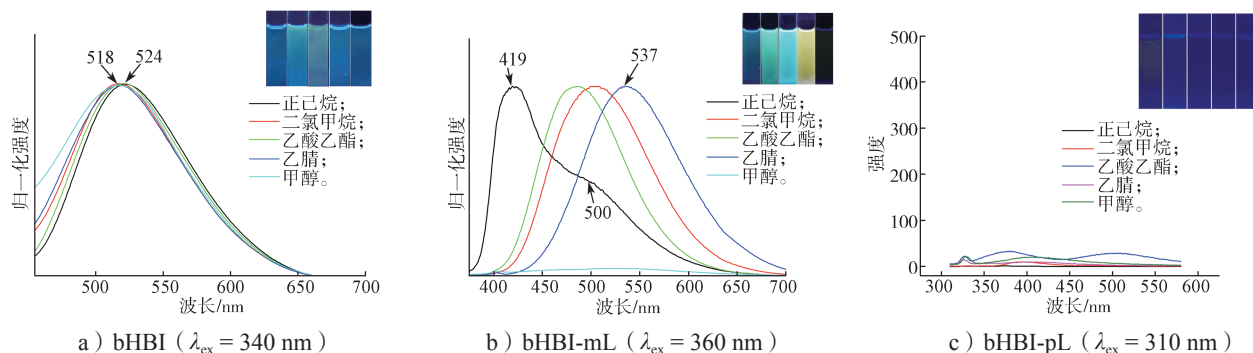


图5 不同溶剂中bHBI、bHBI-mL、bHBI-pL的发射光谱

Fig. 5 Emission spectra of bHBI, bHBI-mL, and bHBI-pL in solvents of different polarities

将 3 种化合物分别溶解于不同比例的正己烷与二氯甲烷的混合溶剂中, 采用挥发法分别得到 bHBI、bHBI-mL 和 bHBI-pL 晶体, 并探究它们的固态发射光谱, 结果如图 6 所示, 其中的插图 of 365 nm 紫外光照射下受力刺激前后的样品照片。

对比图 6a~c 发现, 与 bHBI 的绿色荧光相比, 在酚羟基的对位和间位分别引入 N, N-二乙基后, bHBI-mL 和 bHBI-pL 的荧光颜色分别呈现出明亮的青色和暗淡的红色。bHBI 和 bHBI-mL 晶体的荧光发射强度较高, 其发射波长分别为 522, 446 nm。这两种晶体在研磨后的荧光发射波长发生相反方向的位移, 前者蓝移至 510 nm ($\Delta\lambda_{em}=12$ nm), 后者则红移至 466 nm ($\Delta\lambda_{em}=20$ nm), 表明两种晶体都具有 MFC 活性, 但 MFC 活性不高。在紫外灯下 ($\lambda=365$ nm), 研磨前后无法用肉眼观察到显著的颜色变化 (见图 6a~b)。通过熏蒸或退火, bHBI 和 bHBI-mL 的荧光性能可完全恢复, bHBI 和 bHBI-mL 的上述 MFC 行为可以重复, 几乎没有疲劳。bHBI-pL 晶体样品呈现出暗红色, 表现出较小的发射强度, 在荧光光谱中甚至观察不到明显的发射峰。研磨后则呈现为明亮的橙色, 发射波长为 594 nm, 熏蒸或退火后,

样品发生荧光猝灭。这表明 bHBI-pL 具备了高对比度的“亮”与“暗”荧光开关 (“on-off-on”) 特性。

为进一步探究 bHBI、bHBI-mL 和 bHBI-pL 晶体 MFC 活性产生的原因, 对 3 种晶体在研磨前后的样品进行粉末 X-射线衍射 (PXRD), 结果如图 7 所示。

由图 7 可知, 研磨后 bHBI 和 bHBI-mL 的 PXRD 图中, 尖峰消失成为十分弥散的宽带, 这些宽带经过熏蒸或退火后可以完全恢复成研磨前的衍射尖峰并具有完全相同的 2θ 角。因此, 可将 bHBI 和 bHBI-mL 动态可逆的 MFC 活性归因于样品在力刺激前后的形貌变化。bHBI-pL 的 PXRD 图中呈现的是强烈而尖锐的衍射峰, 剧烈研磨后, PXRD 图中的尖峰大部分消失成为十分弥散的宽带, 但仍有部分弥散的宽峰保留了与研磨前衍射峰的 2θ 角, 这些宽带经过熏蒸或退火后则可以完全恢复成研磨前的衍射尖峰并具有完全相同的 2θ 角, 这表明研磨处理仍使得 bHBI-pL 样品保留了部分晶格结构, 这可能是该分子在熏蒸或退火后具有显著的 “on-off-on” 高对比度荧光开关特性的原因。研磨后样品经熏蒸或退火恢复了初始发光强度, 证实了该循环是可重复的。

3.3 晶体学结构分析

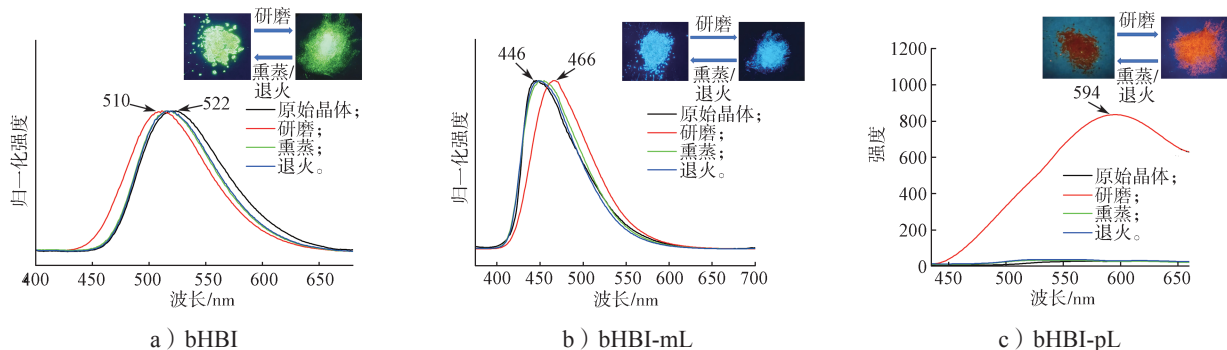


图 6 bHBI、bHBI-mL、bHBI-pL 晶体在不同条件下的固态发射光谱

Fig. 6 Solid-state emission spectra of bHBI, bHBI-mL, and bHBI-pL crystals under different conditions

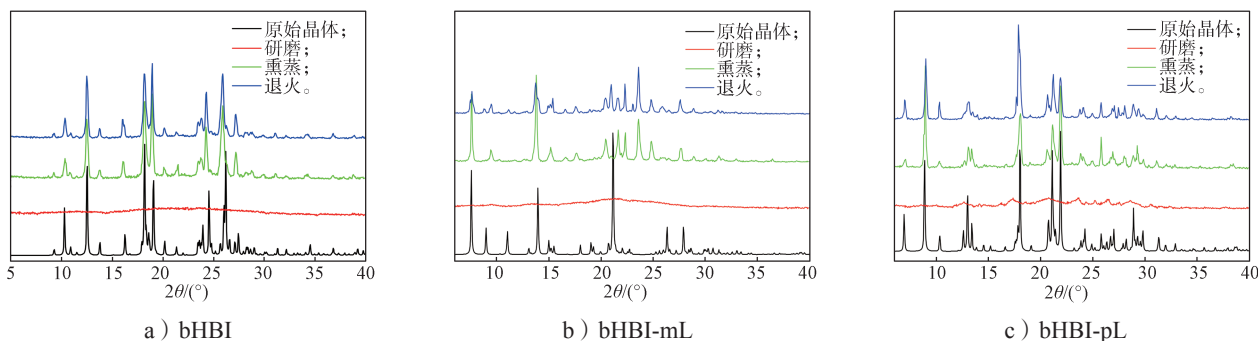


图 7 bHBI、bHBI-mL、bHBI-pL 样品在不同条件下的 PXRD 图

Fig. 7 PXRD patterns of bHBI, bHBI-mL, and bHBI-pL samples under different conditions

本文采用密度泛函 B3LYP 方法, 分别在 6-31G(d, p) 水平上计算固态 bHBI、bHBI-mL、bHBI-pL 的分子偶极矩、前线轨道电子分布、能隙、和发射跃迁特性 (f : 跃迁振子强度) 以及晶相的二面角, 结果如图 8 所示。

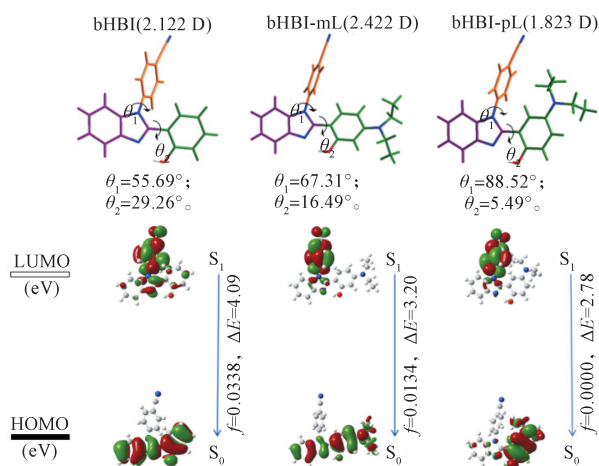


图 8 晶体中 bHBI、bHBI-mL、bHBI-pL 的分子轨道和发射跃迁特性

Fig. 8 Molecular orbital and emission transition properties in crystal state

由图 8 可知, 在单分子水平上, bHBI、bHBI-mL 和 bHBI-pL 酚羟基中的 H 与 N₃ 之间的距离分别为 1.939, 1.844, 1.831 nm, 且苯并咪唑环平面与酚环平面之间的二面角分别为 29.26°、16.49°、5.49°, 易形成分子内氢键, 分子内氢键的存在使得分子很难发生 ESIPT 发射^[17]。bHBI、bHBI-mL 和 bHBI-pL 分子中脞基苯基平面几乎与苯并咪唑平面之间的旋转夹角分别为 55.69°、67.31°、88.52°, 酚环上引入供电子基团的分子, 脞基苯基平面与苯并咪唑平面之间的二面角明显增大, 且 bHBI-pL 分子中脞基苯基平面与苯并咪唑平面之间几乎垂直, 易发生 TICT 发射。Yao D. D. 等^[14]在研究此类型分子时发现, 供电子基团在酚羟基对位时分子 HOMO 能级变大; 而供电子基团在酚羟基间位时会使得分子 HOMO 能级变小, 而供电子基团在酚羟基的取代位置变化并不能对 LUMO 能级造成明显影响, 酚羟基对位取代的分子表现出较大的能隙, 而间位取代的分子则表现出较小的能隙, 引起发射波长的显著变化。由图 8 中的 TD-DFT 计算结果可知, 3 种化合物分子在晶体状态下受激发的 S₁ → S₀ 跃迁主要发生在 HOMO 和 LUMO 之间, bHBI 和 bHBI-mL 中 HOMO 上的电子分布是类似的, 其电子均匀离域在苯并咪唑和酚

环上, 但前者的 LUMO 上的电子主要分布在苯基脞基上, 也有部分电子离域分布在咪唑环中, 以及少量电子离域分布在酚环上, 这可能是由于苯基脞基与咪唑环之间的二面角较小, 电子易发生离域, 容易生成分子内氢键, 分子很难发生 ESIPT 发射。对 bHBI 酮式构象异构体的 TD-DFT 计算结果表明, 受激发的 S₁ → S₀ 跃迁发生在 HOMO 和 LUMO 之间, 其发射波长约为 634 nm。由此推断分子并不会发生 ESIPT, 而是形成了一种介于醇式和酮式之间的、具有分子内氢键的稳定构象异构体。因此, 其荧光发射波长介于醇式和酮式之间。bHBI-mL 中 LUMO 上的电子则主要分布在苯基脞基上, 有一小部分电子离域分布在咪唑环中。bHBI-pL 在 HOMO 上的电子绝大部分分布在酚环上, 其在 LUMO 上的电子却主要集中在苯基脞基上, 电子在转移过程中受到阻碍, 只能发生暗态 TICT, 其晶态荧光会猝灭^[18]。

bHBI、bHBI-mL、bHBI-pL 化合物的 2×2×2 堆积及晶体中分子对内分子之间的相互作用情况如图 9 所示。

对比图 9a~c 可知, 在酚羟基的间位和对位分别引入 N, N-二乙基后, 其分子偶极矩从 bHBI 的 2.122 D 分别变化为 bHBI-mL 的 2.422 D 和 bHBI-pL 的 1.823 D。分子偶极矩的变化会引起分子堆积改变, 促使荧光发射波长变化。在超分子水平上, bHBI、bHBI-mL 和 bHBI-pL 分别属于 P2₁ 空间群、P-1 空间群和 P2₁/n 空间群。分子 bHBI 具有较大的偶极矩, 分子间偶极-偶极相互作用较强, 导致分子在堆积时采取质心距较近的反平行取向, 相邻两个苯并咪唑环之间存在较强的 π - π 相互作用 (3.758 Å), 脞基苯基和苯并咪唑环的两种分子间存在 C—H... π (2.766 Å) 和 N—H... π (3.581 Å) 作用力, 这将使得分子堆积变得较为紧密 (见图 9d)。bHBI-mL 分子则不易形成 π - π 相互作用力, 分子间作用力为: 脞基苯基与苯并咪唑环之间的 C—H... π (2.749 Å)、脞基苯基之间的 N—H... π (3.440 Å) (见图 9e)。一般来说, 这类分子的 MFC 活性较强。对单晶数据的进一步分析发现, 分子中的 N, N-二乙基基团并不稳定, 而是会出现互变异构 (图 9e 中点区域表示非优势构象异构体中 N, N-二乙基基团互变异构的位置)。因此, 晶体中实际存在着两种分子的构象异构体 (图 9e 中分子堆叠部分为优势构象, 点区域部分表示非优势构象异构体中 N, N-二乙基基团的位置, 非优势构象异构体的其他

分子骨架与优势构象位置相同), 分子的部分能量以互变构象异构体的形式消耗, 这是 bHBI-mL 的 MFC 活性不高的原因, 该分子在外力作用下, 其 $\Delta\lambda_{em}=20$ nm。bHBI-pL 分子中酚羟基与咪唑环之间的扭角 (θ_2) 较小 (5.48°), 除了易形成较强的分子内氢键, 相邻两个分子的咪唑环和酚环平面采用了反平行取向

堆积, 不但相邻两分子的咪唑环之间存在 π - π 相互作用 (3.802 \AA), 相邻两分子的咪唑环和酚环亦存在 π - π 相互作用 (3.858 \AA) (见图 9f), 使得该分子堆积较 bHBI-mL 分子的紧密。然而, 这种 π - π 相互堆叠, 使得晶体样品发生荧光猝灭^[19-22]。

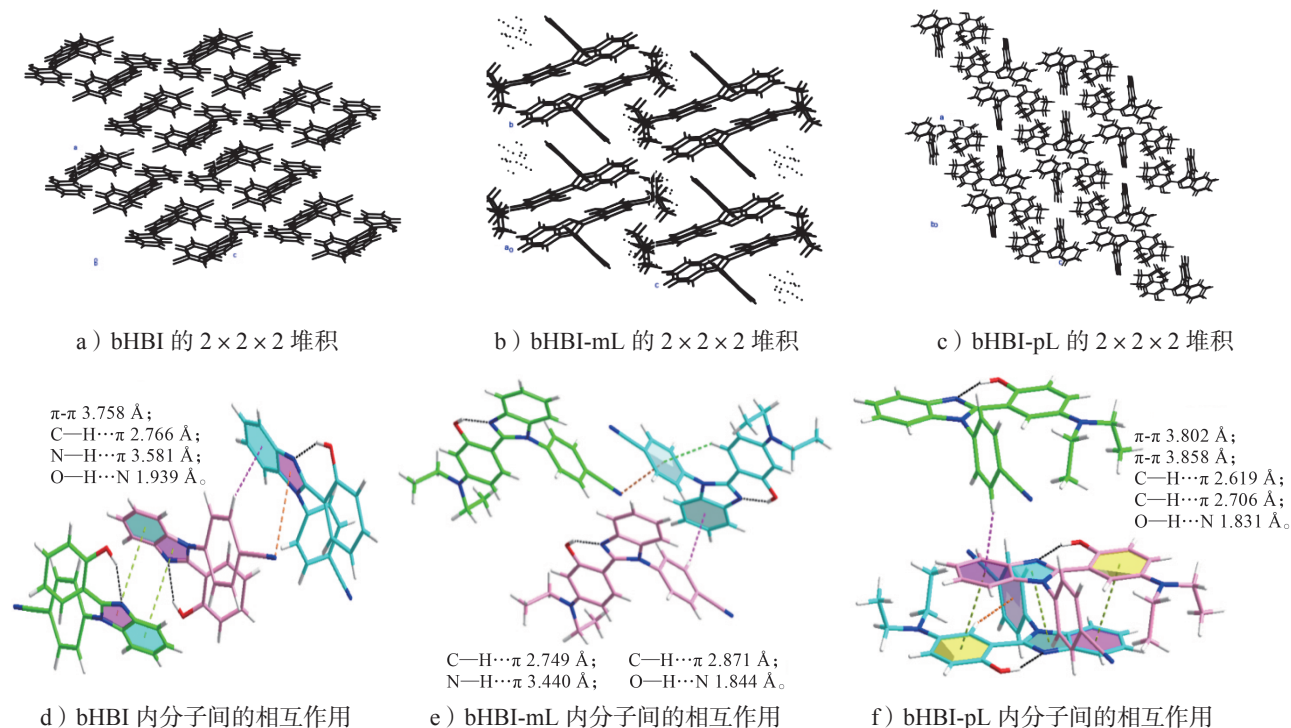


图 9 bHBI、bHBI-mL、bHBI-pL 的 $2 \times 2 \times 2$ 堆积及晶体中分子对内分子间相互作用

Fig. 9 The $2 \times 2 \times 2$ packing of bHBI, bHBI-mL, and bHBI-pL and intermolecular interactions within molecular pairs in the crystals

4 结论

采用一锅法制备了 bHBI、bHBI-mL 和 bHBI-pL 苯并咪唑异构体, 研究了供电子基团 (N, N- 二乙基基团) 在酚环上的引入和位置异构对其在溶液中和固态中荧光性能的影响, 得到以下结论。

1) 在溶液中, bHBI 的荧光发射在不同极性溶剂中没有显著变化; bHBI-mL 的荧光发射具有正向溶剂变色效应, 但在质子性溶剂中发生了荧光猝灭; bHBI-pL 则在不同极性溶剂中均发生荧光猝灭。

2) 在固体中, bHBI 和 bHBI-mL 晶体分别呈现出绿色和青色荧光, 研磨前后发射波长略有变化, 但 MFC 活性较弱。晶体学分析表明, bHBI 由于分子内氢键的影响, 使得该分子较容易形成 π - π 堆叠, 堆积更加平面化, 受力后发射蓝移。bHBI-mL 只有两种

分子间相互作用力, 且不易形成 π - π 相互作用力, 分子形成晶体时, 分子堆积较为松散且扭曲, 从而导致其受机械力后发生红移。且分子存在两种构象异构体, 分子的部分能量以互变构象异构体的形式消耗, 这是 bHBI-mL 的 MFC 活性不高的原因。bHBI-pL 晶体则在研磨前后发生了高对比度的颜色变化, 呈现出从暗红色到明亮橙色的转变。bHBI-pL 的分子间和分子内的相互作用力较多, 使得该晶体受到外力作用时仍保持一定的晶体构型, 具有典型的“on-off-on”荧光开关性能。

3) bHBI、bHBI-mL 和 bHBI-pL 在晶态中分别呈现出绿色、青色和暗红色的荧光发射, 具有较高对比度, 主要是由酚环中 N, N- 二乙基的引入和位置异构引起的分子偶极矩 (分别为 2.122, 2.422, 1.823 D) 和分子堆积方式 (分别属于 $P2_1$ 空间群、 $P-1$ 空间群

和 P2_i/n 空间群)不同导致的。bHBI 的荧光发射来自于一种介于醇式和酮式之间的、具有分子内氢键的稳定构象异构体,而 bHBI-pL 则是暗态 TICT 发射。该实验结果为研究者提供了一种简单有效的调控荧光分子发射的方案。

参考文献:

- [1] WANG C, LI Z. Molecular Conformation and Packing: Their Critical Roles in the Emission Performance of Mechanochromic Fluorescence Materials[J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2017, 1(11): 2174–2194.
- [2] MALIK A A, GANIE A A, WAHID M, et al. Multistimuli-Responsive Triphenylphosphine Anils: Development of a High-Contrast Wearable Ammonia Sensor[J]. *ACS Applied Optical Materials*, 2024, 2(11): 2229–2240.
- [3] XIE H L, WANG J C, LOU Z C, et al. Mechanochemical Fabrication of Full-Color Luminescent Materials from Aggregation-Induced Emission Prefluorophores for Information Storage and Encryption[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146(27): 18350–18359.
- [4] 张微微, 廖瑞娟, 罗世永, 等. 力致发光材料防伪应用研究进展 [J]. *北京印刷学院学报*, 2024, 32(8): 61–65.
- [5] ZHANG Y Y, XU J L, LI X Y, et al. Mechanochromic Property of Coumarin Derivatives Containing Carbonyl Group[J]. *Journal of Luminescence*, 2024, 270: 120580.
- [6] JIA J H, ZHAO H X. Remarkable Isomeric Effects on the Mechanochromism of Tetraphenylethylene-Based D- π -A Derivatives[J]. *New Journal of Chemistry*, 2019, 43(5): 2231–2237.
- [7] GÖBEL D, RUSCH P, DUVINAGE D, et al. Emission Color-Tunable Oxazol(in)yl-Substituted Excited-State Intramolecular Proton Transfer (ESIPT)-Based Luminophores[J]. *Chemical Communications*, 2020, 56(98): 15430–15433.
- [8] AZARIAS C, BUDZÁK Š, LAURENT A D, et al. Tuning ESIPT Fluorophores into Dual Emitters[J]. *Chemical Science*, 2016, 7(6): 3763–3774.
- [9] YANG D P, YANG G, JIA M, et al. Comparing the Substituent Effects about ESIPT Process for HBO Derivatives[J]. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2018, 1131: 51–56.
- [10] KIM Y H, ROH S G, JUNG S D, et al. Excited-State Intramolecular Proton Transfer on 2-(2'-Hydroxy-4'-R-Phenyl)Benzothiazole Nanoparticles and Fluorescence Wavelength Depending on Substituent and Temperature[J]. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 2010, 9(5): 722–729.
- [11] HOUARI Y, CHIBANI S, JACQUEMIN D, et al. TD-DFT Assessment of the Excited State Intramolecular Proton Transfer in Hydroxyphenylbenzimidazole (HBI) Dyes[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2015, 119(6): 2180–2192.
- [12] LU X M, ZHAI Y C, SONG P, et al. A Theoretical Prediction About Harnessing ESPT Process for HBO Derivatives[J]. *Structural Chemistry*, 2018, 29(6): 1655–1661.
- [13] WANG G, DING L N, LIU Y, et al. Ultrafast Dual-Fluorescence Dynamics of 2-(2'-Hydroxyphenyl)Benzimidazole by Femtosecond Transient Absorption Spectroscopy[J]. *Molecular Physics*, 2025, 123(3): e2368722.
- [14] YAO D D, ZHAO S S, GUO J H, et al. Hydroxyphenyl-Benzothiazole Based Full Color Organic Emitting Materials Generated by Facile Molecular Modification[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(11): 3568–3570.
- [15] HUANG Q, GUO Q, LAN J B, et al. Tuning the Dual Emission of Keto/Enol Forms of Excited-State Intramolecular Proton Transfer (ESIPT) Emitters via Intramolecular Charge Transfer (ICT)[J]. *Dyes and Pigments*, 2021, 193: 109497.
- [16] ZHAO X, YANG S Q. Photoinduced Excited-State Hydrogen Bonding Strengthening of Hemiindigo for the Drastically Fluorescence Quenching in Protic Solvent and Water Sensing in Aprotic Solvent[J]. *Journal of Luminescence*, 2020, 220: 116993.
- [17] SHIDA T, MUTAI T, ARAKI K. Sterically Induced Polymorphism: On-off Control of Excited-State Intramolecular Proton Transfer (ESIPT) Luminescence of 1-Methyl-2-(2'-Hydroxyphenyl)Benzimidazole[J]. *CrystEngComm*, 2013, 15(47): 10179–10182.
- [19] AGUILAR-GRANDA A, PÉREZ-ESTRADA S, ROA A E, et al. Synthesis of a Carbazole-[Pi]-Carbazole Molecular Rotor with Fast Solid State Intramolecular Dynamics and Crystallization-Induced Emission[J]. *Crystal Growth & Design*, 2016, 16(6): 3435–3442.
- [20] CHEN J W, LAW C C W, LAM J W Y, et al. Synthesis, Light Emission, Nanoaggregation, and Restricted Intramolecular Rotation of 1, 1-Substituted 2, 3, 4, 5-Tetraphenylsiloles[J]. *Chemistry of Materials*,

2003, 15(7): 1535–1546.

- [21] CHEN J W, XIE Z L, LAM J W Y, et al. Silole-Containing Polyacetylenes. Synthesis, Thermal Stability, Light Emission, Nanodimensional Aggregation, and Restricted Intramolecular Rotation[J]. *Macromolecules*, 2003, 36(4): 1108–1117.

- [22] LEUNG N L C, XIE N, YUAN W Z, et al. Restriction of Intramolecular Motions: The General Mechanism Behind Aggregation-Induced Emission[J]. *Chemistry*, 2014, 20(47): 15349–15353.

(责任编辑: 李玉华)

The Fluorescence Emissions of 2-(2'-Hydroxyphenyl) Benzimidazole Isomers in Solution and Solid States

NI Qinghu, LÜ Zhibo, LIU Junhao, JIA Yanrong

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Three benzimidazole-based isomers bHBI, bHBI-mL, and bHBI-pL were synthesized by introducing a benzonitrile group at the N₁ position, and the substituent positionally isomeric 2'-hydroxyphenyl (phenolic ring) at the C₂ position. Their fluorescence emission behaviors in solution and solid state were investigated. The results revealed that the introduction and positional isomerism of N,N-diethyl groups on the phenolic ring significantly influenced their fluorescence properties. In solution, bHBI-mL exhibited a positive solvatochromic effect in emission wavelength and fluorescence quenching in protic solvents. In contrast, bHBI showed a slight blue shift in emission wavelength with increasing solvent polarity, while bHBI-pL underwent quenching across solvents of varying polarities. In crystalline state, the fluorescence behaviors were governed by the N,N-diethyl group introduction and positional isomerism, which dramatically altered molecular dipole moments and packing modes. The bHBI and bHBI-mL crystals emitted green and cyan fluorescence, respectively, with minor emission wavelength shifts after grinding. The fluorescence of bHBI was originated from a stable conformational isomer featuring an intramolecular hydrogen bond between enol-like and keto-like forms. Remarkably, bHBI-pL crystals displayed high-contrast color changes (dark red to bright orange) and distinct “on-off-on” fluorescence switching characteristics upon grinding. Its crystalline fluorescence arose from dark-state TICT (twisted intramolecular charge transfer) emission, while grinding induced planarization of molecular configuration, leading to dramatically enhanced fluorescence intensity. These high-contrast fluorescent molecules have great potential for applications in the fields of anti-counterfeiting packaging and more.

Keywords: mechanofluorochromism; positional isomerism; benzimidazole; phenolic ring; anti-counterfeiting packaging