

# 一种新型茈类衍生物的光谱性质研究

马文波<sup>1\*</sup>, 吴谊群<sup>1,2</sup>, 顾冬红<sup>1</sup>, 干福熹<sup>1</sup>

1. 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800

2. 黑龙江大学功能材料实验室, 黑龙江 哈尔滨 150080

**摘要** 合成了具有大 $\pi$ 共轭性的对称型茈类衍生物 9,9-二(2-乙基己基)-2,7-二(2-(4-甲氧基)苯-2,1-乙炔基)茈(简称为 MO-Flu-MO)。通过元素分析、质谱、紫外-可见光谱和红外光谱对其进行了表征。测试了该染料在乙腈、二氯甲烷、四氢呋喃和正己烷 4 种不同极性溶剂中的线性吸收光谱和单光子荧光光谱。结果发现溶剂效应对吸收光谱和荧光光谱表现出不同程度的影响,对产生这些光谱行为的主要原因进行了讨论。

**关键词** 茈类衍生物; 溶剂效应; 吸收光谱; 荧光光谱

**中图分类号**: O657 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-0593(2005)08-1297-04

## 引言

随着有机分子设计与合成技术的发展,双光子吸收材料在诸如频率上转换激光器<sup>[1,2]</sup>、光限幅和光稳幅<sup>[3,4]</sup>、双光子三维荧光显微术<sup>[5]</sup>、三维光信息存储<sup>[6]</sup>、三维微加工<sup>[7]</sup>和光动力学医疗<sup>[8]</sup>等领域的应用潜力引起了人们的极大关注。20 世纪 90 年代中期,具有较大双光子吸收截面的有机分子逐渐被合成<sup>[9-11]</sup>,部分分子的吸收截面高达  $10^{-46} \text{ cm}^2 \cdot \text{s} / \text{photon}$ ,这使得双光子吸收技术的研究有了长足发展。在这其中,茈类衍生物具有容易增加共轭链的长度、分子容易极化、双光子吸收截面大、热稳定性和光化学稳定性高等优点成为最有希望得以应用的双光子吸收材料之一。我们最近合成了一种新型茈类衍生物,即 9,9-二(2-乙基己基)-2,7-二(2-(4-甲氧基)苯-2,1-乙炔基)茈(简称为 MO-Flu-MO),该染料未见文献报道。本文报道了该染料的合成路线及线性光谱特性,对光谱现象作了解释,本文的详细研究是建立分子结构与相应光学性质之间关系的重要一步。

## 1 实验

### 1.1 仪器与试剂

元素分析仪(Elementar Vario EL);傅里叶变换红外光谱仪(Perkin-Elmer 公司);MS 质谱仪(Agilent 公司)。

分别用 Lambda 9 UV/Vis/NIR 光谱仪(Perkin-Elmer 公司)和 FP-6500 荧光光谱仪(Jasco 公司)测试了染料在乙腈(ACN)、二氯甲烷(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)、四氢呋喃(THF)和正己烷

(Hexane)4 种不同极性溶剂中的线性吸收谱和单光子荧光谱,溶液浓度均为  $1.5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2,7-二溴-9,9-二(2-乙基己基)茈购于 Sigma 化学试剂公司,三-*o*-甲苯基磷购于 TCI 化学试剂公司,4-甲氧基苯乙烯,醋酸钨购于 ACROS 化学试剂公司,其他试剂均为国产,分析纯。

### 1.2 MO-Flu-MO 的合成

称取 2,7-二溴-9,9-二(2-乙基己基)茈(9.05 g, 16.5 mmol),三-*o*-甲苯基磷(2.01 g, 6.6 mmol),4-甲氧基苯乙烯(6.66 g, 49.62 mmol),三乙氨(40 mL),醋酸钨(0.19 g, 0.83 mmol)加入到 80 mL N,N-二甲基甲酰胺中,在氮气保护下回流反应 24 h。反应结束后冷却到室温,减压、蒸馏、分离、洗涤、干燥、浓缩。粗产物在硅胶上柱状层析进一步提纯得到黄色固体(10.08 g, 产率 79%)。元素分析(%):理论值 C 86.24, H 8.87;实验值 C 86.18, H 8.92。MS( $m/z$ ): 654 ( $M^+$ , 100%)。

## 2 结果与讨论

染料 MO-Flu-MO 的合成是通过 2,7-二溴-9,9-二(2-乙基己基)茈(简称为 Br-Flu-Br)和 4-甲氧基苯乙烯在醋酸钨和三-*o*-甲苯基磷的催化作用下,于碱性条件下发生赫克(Heck)反应制得(见图 1)。烷基链引入到茈 $\pi$ 中心环上是为了提高染料的溶解度和分子内的电荷转移,两端的甲氧基团具有推电子能力,增加共轭系统电子转移的能力,形成了 D- $\pi$ -D 结构。

收稿日期: 2003-12-25, 修订日期: 2004-05-10

基金项目: 上海市科学技术发展基金(012261068)和国家自然科学基金(60207005)资助项目

作者简介: 马文波, 1978 年生, 中国科学院上海光学精密机械研究所博士研究生 \* 通讯联系人

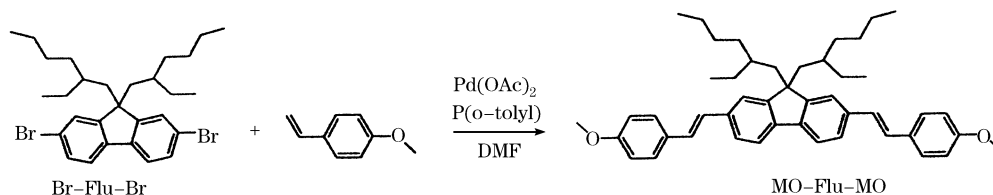


Fig. 1 Synthesis route of MO-Flu-MO

## 2.1 化合物的红外光谱表征

用 KBr 压片法在  $4\ 000\sim 400\ \text{cm}^{-1}$  范围内测定了目标化

合物的红外光谱, 为了加以说明, 一同给出了反应物 Br-Flu-Br 的红外光谱数据, 其主要的特征谱带列于表 1。

Table 1 Fundamental I. R. bands ( $\text{cm}^{-1}$ ) of Br-Flu-Br and MO-Flu-MO

Compd	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$	$\nu_{\text{C}=\text{C}}(\text{Ar})$	$\nu_{\text{C}=\text{C}}(\text{vinyl})$	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	$\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$	$\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$	$\delta_{\text{=CHR}}$	$\delta_{\text{C}-\text{H}(\text{Ar})}$	$\nu_{\text{C}-\text{Br}}$
Br-Flu-Br	2 957 <sup>s</sup>	2 925 <sup>s</sup>	2 856 <sup>s</sup>	1 571 <sup>w</sup> , 1 597 <sup>w</sup>	—	1 450 <sup>s</sup>	—	—	—	808 <sup>s</sup>	<600 <sup>s</sup>
MO-Flu-MO	2 955 <sup>s</sup>	2 924 <sup>s</sup>	2 854 <sup>s</sup>	1 510 <sup>s</sup>	1 603 <sup>m</sup>	1 463 <sup>s</sup>	1 249 <sup>s</sup>	1 032 <sup>s</sup>	963 <sup>m</sup>	825 <sup>s</sup>	—

s, strong; m, middle; w, weak

从图 1 中看出, 反应物 Br-Flu-Br 与产物 MO-Flu-MO 的区别在于乙烯基基团取代了溴的位置连接到芴环上。根据文献报道<sup>[12]</sup>,  $600\ \text{cm}^{-1}$  以下区域出现的很强的吸收峰可归属为碳溴键的振动吸收( $\nu_{\text{C}-\text{Br}}$ )。而从目标化合物的红外谱图数据中可以看出,  $600\ \text{cm}^{-1}$  以下的区域的强吸收已经消失, 由此得知产物中已经不存在碳溴键。在  $1\ 603\ \text{cm}^{-1}$  处出现的中等强度的吸收峰可归属于共轭双键的伸缩振动( $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ )<sup>[13]</sup>, 而在  $963\ \text{cm}^{-1}$  处出现的中等强度的吸收峰可归属为  $=\text{CHR}$  基团的弯曲振动( $\delta_{\text{=CHR}}$ )<sup>[13]</sup>, 以上两点说明了共轭双键的存在。产物 MO-Flu-MO 中苯核的环呼吸振动( $\nu_{\text{C}=\text{C}(\text{Ar})}$   $1\ 510\ \text{cm}^{-1}$ )同反应物 Br-Flu-Br 苯核的环呼吸振动( $\nu_{\text{C}=\text{C}(\text{Ar})}$   $1\ 571, 1\ 597\ \text{cm}^{-1}$ )相比, 振动吸收峰明显的向低波数方向移动, 这是由于分子形成大  $\pi$  键所引起的共轭效应导致的。由此可以推知反应物消失, 目标化合物生成。另外, 基于目标化合物的红外光谱可以推出, 在  $2\ 955, 1\ 463\ \text{cm}^{-1}$  处出现较强的吸收峰可分别归属为甲基的反对称伸缩振动和反对称弯曲振动( $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ ,  $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ ), 以及  $2\ 924, 2\ 854\ \text{cm}^{-1}$  处出现较强的吸收峰可分别归属为亚甲基的反对称和对称伸缩振动( $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ )。在  $1\ 249, 1\ 032\ \text{cm}^{-1}$  处出现较强的吸收峰可分别归属为芳醚(ArOR)的反对称和对称伸缩振动( $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ ), 这说明了甲氧基的存在。在  $825\ \text{cm}^{-1}$  处出现较强的吸收峰可归属为苯环上碳氢键的弯曲振动( $\delta_{\text{C}-\text{H}(\text{Ar})}$ )。综合以上分析进一步确定, 目标化合物 MO-Flu-MO 是图 1 中所描述的结构。

## 2.2 MO-Flu-MO 的紫外吸收光谱

化合物在 4 种不同极性溶剂中的紫外吸收光谱见图 2, 最大吸收峰位置列于表 2 中。

由图 2 可以看出, 每个吸收谱有 3 个吸收峰, 峰值分别处于  $212\sim 248, 374\sim 379$  和  $395\sim 399\ \text{nm}$  之间, 这 3 个峰可以分别归属为化合物的 K, B 和 R 吸收带。其中, K 吸收带归属为苯型和乙烯型的共轭双键  $\pi\pi^*$  跃迁吸收; B 吸收带归属为整个分子内大  $\pi$  共轭体系的  $\pi\pi^*$  跃迁吸收; R 吸收带归属为甲氧基与苯环之间的  $n\pi^*$  跃迁。由图 2 可见, 化合物的

K 吸收带在极性最大的溶剂 ACN 和在非极性溶剂 Hexane 中峰的位置相差不大, 但在另外两种极性溶剂 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2 > \text{THF}$ ) 中, 随着极性的减小, 分别发生 9 和 36 nm 的红移, 在 ACN 中 K 吸收带的强度明显高于其他溶剂中 K 吸收带的强度, 并且在 K 带和 B 带之间出现明显的精细结构, 由此说明该化合物在 ACN 中单体存在形式较好, 在其他溶剂中化合物可能发生不同程度的聚合导致 K 吸收带红移、吸收强度降低和精细结构消失; 溶剂效应对化合物在 3 种极性溶剂中 B 吸收带的影响不大, 但同非极性溶剂 Hexane 相比发生了 4~5 nm 的红移。这一结果表明, 在紫外光的照射下, 发生相应的电子跃迁后, 化合物激发态的极性比基态大, 极性较大的溶剂对激发态的溶剂化稳定作用较大, 使激发态能量降低, 从而使相应的电子跃迁吸收发生红移; 从溶剂效应对 R 吸收带的影响来看, 在 3 种极性溶剂 ( $\text{ACN} > \text{CH}_2\text{Cl}_2 > \text{THF}$ ) 中, 随着极性的增大, 化合物在  $395\sim 399\ \text{nm}$  之间的吸收峰分别发生了 2 nm 的小量蓝移(见表 2), 根据文献<sup>[14]</sup>的报道分析, 这一小量蓝移是由于化合物中存在的  $n\pi^*$  跃迁在极性溶剂的影响下蓝移所致。

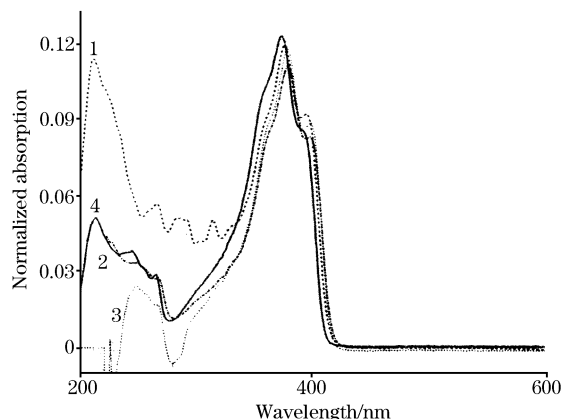


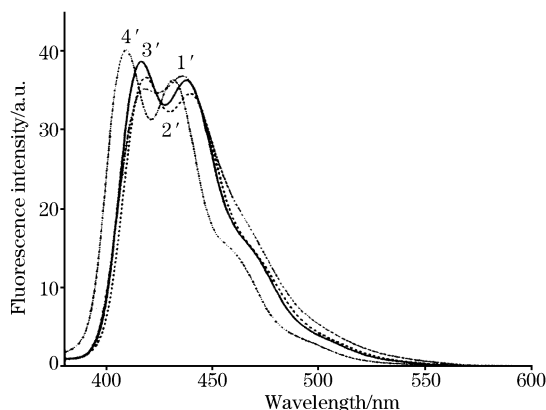
Fig. 2 Absorption spectra for MO-Flu-MO in ACN (1), Methylene chloride (2), THF (3) and Hexane (4)

**Table 2** UV-Vis data of MO-Flu-MO in four solvents of different polarity,  $\lambda_{\max}$  (nm) ( $10^{-5} \epsilon$ )

ACN	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	THF	Hexane	Assignment
212(1.55)	221(0.67)	248(0.32)	213(0.67)	$K(\pi-\pi^*)$
378(1.60)	379(1.47)	379(1.60)	374(1.67)	$B(\pi-\pi^*)$
395(1.23)	397(1.10)	399(1.17)	Shoulder	$R(n-\pi^*)$

### 2.3 MO-Flu-MO 的荧光发射光谱

化合物在 4 种不同极性溶剂中的荧光发射光谱见图 3, 它们的荧光峰位置列于表 3 中。



**Fig. 3** Fluorescence spectra for MO-Flu-MO in ACN (1'), Methylene chloride (2'), THF (3') and Hexane (4')

由图 3 可以看出, MO-Flu-MO 有两个发射能级, 发射峰分别位于 410~419 nm 和 432~440 nm 之间。分别以这两个发射峰作为发射波长, 做荧光激发光谱, 在各自溶剂中都具有共同的最强激发波长, 这说明该物质可能存在两个比较稳定的激发态能级, 在该激发波长的激发下可同时达到两个能级, 荧光光谱呈现出两个荧光带, 即表现出双荧光行为<sup>[15]</sup>。双荧光的两个荧光带分别来自于两个不同的激发态 A 和 B, 峰值处在 410~419 nm 之间的短波发射是由于 A 态的分子通过无辐射跃迁到 B 态, 然后回到基态, 形成双荧光光谱中的 F<sub>b</sub> 带或高能带, 这一能态不涉及分子结构的变化, 与分子内部电荷转移无关, 与一般有机化合物荧光光谱

相似。峰值处在 432~440 nm 之间的长波发射起源于分子内部电荷转移而导致的势能表面弯曲, 形成双荧光光谱中的 F<sub>a</sub> 带或低能带。

光的吸收和再发射之间存在着一定的能量损失, 即发生斯托克斯(Stokes)位移现象。由表 3 结果得知, 溶剂效应对化合物在 4 种溶剂中的斯托克斯位移的影响较小, 产生这种现象的原因是由于化合物 MO-Flu-MO 为对称型分子, 当处于激发态时分子偶极距只发生微小的变化, 虽然这种变化引起了周围溶剂分子中电子的重排, 但这种重排发生于瞬间, 该过程使基态和激发态两者被稳定的程度大致相同, 因而对斯托克斯位移的影响较小。溶剂的极性对荧光峰也产生了影响, 同非极性溶剂 Hexane 相比, 化合物在极性溶剂 (ACN, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, THF) 中 F<sub>b</sub> 带和 F<sub>a</sub> 带分别红移 7~9 和 4~8 nm。

**Table 3** Fluorescence spectra data of MO-Flu-MO in four solvents of different polarity

Number	MO-Flu-MO /solvents	$\lambda_{\text{ex}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{em}}^{\text{max}}/\text{nm}$	$\Delta\lambda_{\text{Stoke's}}/\text{nm}$
1'	ACN	378	419, 436	41, 58
2'	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	379	418, 440	39, 61
3'	THF	379	417, 438	38, 59
4'	Hexane	374	410, 432	36, 58

### 3 结 论

我们合成了对称型苄类衍生物 MO-Flu-MO, 采用红外光谱对其结构进行了解析, 并在 4 种不同极性的溶剂中进行了光谱研究。结果发现溶剂效应对紫外吸收光谱的 K, B 和 R 吸收带具有不同程度的影响。荧光光谱表现出双荧光行为, 溶剂效应对化合物在 4 种溶剂中的斯托克斯位移的影响较小, 同在非极性溶剂正己烷中相比, 荧光峰的位置在极性溶剂中有所红移。

该染料具有很好的平面性和 D- $\pi$ -D 结构的大的极性  $\pi$ -电子共轭体系, 所以该染料应该具有较大的双光子吸收截面, 具有成为光限幅材料的可能性, 有关这方面的工作正在进行中。

## 参 考 文 献

- [1] Rapp W, Gronsu B. *Chem. Phys. Lett.*, 1971, 8: 529.
- [2] Mukherjee A. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, 62: 3423.
- [3] He G S, Gvishi R, Prasad P N, Reinhardt B. *Opt. Commun.*, 1995, 117: 133.
- [4] Spangler C W. *J. Mater. Chem.*, 1999, 9: 2013.
- [5] Denk W, Strickler J H, Webb W W. *Science*, 1990, 248: 73.
- [6] Parthenopoulos D A, Rentzepis P M. *J. Appl. Phys.*, 1990, 68: 5814.
- [7] Cumpston B H, Ananthaveo S P, Barlow S, et al. *Nature*, 1999, 398: 51.
- [8] Fisher A M R, Murphree A L, Gomer C J. *Laser Surg. Med.*, 1995, 17: 2.
- [9] Zhao C F, He G S, Bhawalkar J D, et al. *Chem. Mater.*, 1995, 7: 1979.
- [10] Albota M, Beljonne D, Brdea J L, et al. *Science*, 1998, 281: 1653.
- [11] LEI Hong, HUANG Zhen-li, WANG He-zhou, TIAN Yu-peng(雷虹, 黄振立, 汪河洲, 田玉鹏). *Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析)*, 2002, 22(4): 559.
- [12] JIN Shi-mei(金世美). *Tutorial of Organic Analysis(有机分析教程)*, Beijing: Higher Education Press(北京: 高等教育出版社), 1994: 78.
- [13] ZHANG Han-hui, ZHENG Wei(张汉辉, 郑威). *Spectroscopy(波谱学)*, Xiamen: Xiamen University Press(厦门: 厦门大学出版社), 1998. 23.
- [14] HUANG Liang, YU De-quan(黄量, 于德泉). *The Application of Ultraviolet Absorption Spectrometry in Organic Chemistry(紫外光谱在有机化学中的应用)(上)*, Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 1988. 270.
- [15] WU Fang-ying, MA Li-hua, JIANG Yun-bao. *Analytical Sciences*, 2001, 17: i801.

## Study on the Spectral Properties of a New Fluorene Derivative

MA Wen-bo<sup>1\*</sup>, WU Yi-qun<sup>1, 2</sup>, GU Dong-hong<sup>1</sup>, GAN Fu-xi<sup>1</sup>

1. Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China

2. Lab of Functional Materials, Heilongjiang University, Harbin 150080, China

**Abstract** A new big  $\pi$ -conjugated, symmetrical fluorene derivative, 9,9-bis(2-ethylhexyl)-2,7-bis(2-(4-methoxy) benzene-2,1-ethenyl) fluorene (abbreviated as MO-Flu-MO) was synthesized and characterized by elemental analysis, mass spectral, UV-Vis and IR spectral. Spectral characteristics of this compound, including linear absorption spectral and one-photon fluorescence spectral, were measured in acetonitrile, methylene chloride, tetrahydrofuran and hexane at room temperature. It was found that solvent effects have different influence on absorption spectral and fluorescence spectral, major reasons of such spectral behavior are discussed.

**Keywords** Fluorene derivative; Solvent effect; Absorption spectral; Fluorescence spectral

(Received Dec. 25, 2003; accepted May 10, 2004)

\* Corresponding author