

• 研究简报 •

反式-4,4'-二(邻甲氧基苯乙烯基)联苯化合物的合成、结构及光物理性能

建方方* 孙萍萍 李玉峰 肖海连

(青岛科技大学新材料与功能配合物实验室 青岛 266042)

摘要 以 Wittig-Homer 反应合成了反式对称的 4,4'-二(邻甲氧基苯乙烯基)联苯化合物, X 射线衍射分析测定了化合物的晶体结构. 测定了其在不同溶剂中的线性吸收光谱、荧光发射光谱及荧光量子产率. 飞秒激光做光源研究了化合物的双光子光物理性能. 测试结果表明: 该化合物在蓝光波段有较强的荧光发射, 化合物具有较高的荧光量子产率和较大的双光子吸收截面, 具有双光子诱导蓝光发射光学特性.

关键词 二苯乙烯基联苯化合物; 晶体结构; 双光子吸收

Synthesis, Crystal Structure and Optic Properties of *trans*-4,4'-Bis(*o*-Methoxystyryl)biphenyl Compound

JIAN, Fang-Fang* SUN, Ping-Ping LI, Yu-Feng XIAO, Hai-Lian

(New Materials & Function Coordination Chemistry Laboratory, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042)

Abstract 4,4'-Bis(*o*-methoxystyryl)biphenyl compound was synthesized by a Wittig-Homer reaction. Its crystal structure was determined by X-ray diffraction method. The one-photon optical physical properties of the title compound in different solvents were investigated carefully and the one-photon fluorescence quantum yield was determined. Pumped by 700~820 nm fs laser, the title compound exhibited strong two-photon up-converted blue fluorescence in *N,N*-dimethylformamide, and two-photon absorption cross-sections 155 GM at 700 nm laser.

Keywords styrylbiphenyl compound; crystal structure; two-photon absorption

双光子吸收属于三阶非线性光学效应, 最早是由 Göppert-Mayer^[1]于 1931 年提出, 它是指在强激光激发下, 利用近两倍于样品的线性吸收波长的光源激发该样品, 使其通过一个虚中间态直接吸收两个光子跃迁至高能态的过程. 近年来, 具有强双光子性能的有机材料在诸如频率上转换激光^[2,3], 光限幅^[4]、双光子荧光显微术^[5], 三维光存储^[6]、三维微加工^[7~9]以及光动力疗法^[10~12]等领域显示出良好的应用前景. 因此, 有关双光子吸收分子材料的制备、结构与性能关系的研究成为目前光电子领域的前沿课题之一. 双光子化合物的共轭 π

电子中心主要分为二苯乙烯类^[13~15], 苯并噻唑类^[16], 茈类^[17], 噁类^[18]及噻吩类^[19]等, 其中又以二苯乙烯类衍生物研究最多, 成为当前有机双光子材料竞相研究的热点. 有文献^[20]报道过对位为甲氧基的对称二苯乙烯结构, 但是对于邻位甲氧基取代的二苯乙烯类化合物鲜有报道. 另外, 二苯乙烯联苯衍生物相对于二苯乙烯对热和光更稳定, 是理想的有机光电材料母体^[21]. 本文合成了一种二苯乙烯联苯衍生物——反式-4,4'-二(邻甲氧基苯乙烯基)联苯化合物, 并得到了它的晶体结构, 详细地研究了该化合物的光物理性能.

* E-mail: ffj2003@163169.net

Received July 17, 2007; revised March 3, 2008; accepted May 4, 2008.

山东省自然科学基金(No. Y2007B24)资助项目.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

实验合成过程中所用的药品和溶剂均为市售分析纯, 没有经过进一步提纯而直接使用. 元素分析用 Perkin 2400 元素分析仪测定; ^1H NMR 谱用 VARIAN INOVA 400 MHz NMR spectrometer 测定; 熔点用 XT-4 双目显微熔点测定仪测定. 化合物的合成路线见图 1. 4,4'-亚联苯基-双-甲磷酸二乙酯的合成参考文献[22]. 将 3.0 mmol 的 4,4'-亚联苯基-双-甲磷酸二乙酯和 7.1 mmol 的邻甲氧基苯甲醛溶解在 10~15 mL DMF 中, 在室温下搅拌滴加 9 mL 27% 的甲醇钠/甲醇溶液. TLC 跟踪反应完成后, 过滤所得固体转移到 50 mL 水中煮沸 5 min, 过滤所得固体分别用热水和甲醇洗剂, 乙醇重结晶得到黄绿色晶体, 熔点: 215 $^{\circ}\text{C}$, 产率 94%. ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 3.885 (s, 6H, OCH_3), 6.995 (d, $J=7.4$ Hz, 2H, ArH), 7.509 (d, $J=16.28$ Hz, 2H, ArH), 7.694 (d, $J=8.32$ Hz, 2H, ArH), 7.312 (d, $J=6.10$ Hz, 2H, ArH), 7.074 (d, $J=8.75$ Hz, 2H, $\text{CH}=\text{OH}$), 7.271 (d, $J=10.3$ Hz, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$), 7.756 (d, $J=8.53$ Hz, 2H, biphen-H), 7.658 (d, $J=8.32$ Hz, 2H, biphen-H). Anal. calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{O}_2$: C 86.12, H 6.15; found C 86.08, H 6.27.

1.2 晶体结构测定

选取尺寸为 0.2 nm \times 0.2 nm \times 0.3 mm 的化合物单晶置于型号为 Enraf-nonius CAD4 的四圆 X 射线衍射分析仪上. 在 20 $^{\circ}\text{C}$ 时用石墨单色化的 Mo K α ($\lambda=$

0.071073 nm) 辐射为光源, 在 $1.33^{\circ}\leq\theta\leq 26.95^{\circ}$ 范围内, 以 ω -2 θ 扫描方式共收集到 2541 个衍射点, 独立衍射点 2431 个 ($R_{\text{int}}=0.0314$), 其中 1144 个可观测点 [$I>2\sigma(I)$] 用于晶体结构解析. 晶体结构采用直接法解出, 用 SHELX-97^[23] 软件, 用最小二乘法进行修正. 以 Fourier 合成法定出所有的非氢原子的坐标, 对全部非氢原子坐标、各项异性温度因子和氢原子坐标及各项同性温度因子采用全矩阵最小二乘法修正至收敛. 化合物晶体属于单斜晶系, 空间群为 $P2_1/c$, 晶胞参数为: $a=1.5499(3)$ nm, $b=0.55050(11)$ nm, $c=1.3445(3)$ nm, $\beta=98.61(3)^{\circ}$; $V=1.1342(4)$ nm 3 , $Z=4$, $F(000)=444$, $\mu=0.075$ mm $^{-1}$, $D_c=1.125$ g $\cdot\text{cm}^{-3}$, 最终偏差因子 $R=0.0648$, $\omega R=0.1700$, 电子密度的残余峰值和谷值分别为 222 和 -180 e $\cdot\text{nm}^{-3}$.

2 结果与讨论

2.1 晶体结构分析

化合物的晶体结构见图 2, 表 1 列出了化合物的部分键长和键角. 整个分子成反式对称结构, 分子中苯环和乙烯双键的键长和键角均在正常范围之内^[24]. 二乙烯[C(8)和 C(9), C(8A)和 C(9A)]与相连的联苯环[C(10)~C(15), C(10A)~C(15A)]几乎共平面(简称面 1), 平面上的各原子到最小二乘面间的最大偏差为 0.0067 nm, 每一个二苯乙烯与相连的甲氧基的氧原子[O(1)或 O(1A)]几乎共平面(简称面 2), 平面上各原子到最小二

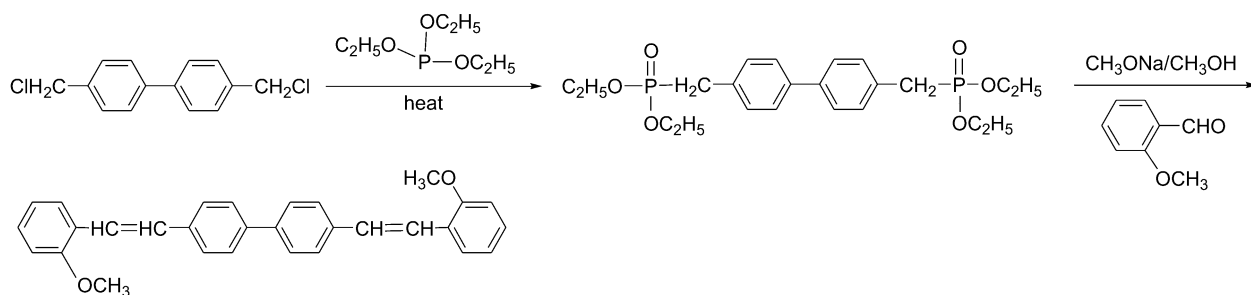


图 1 标题化合物的合成路线
Figure 1 Synthesis of title compound

表 1 标题化合物的部分键长和键角

Table 1 Selected bond lengths (nm) and angles ($^{\circ}$) of the title compound

O(1)—C(2)	0.1377(3)	O(1)—C(1)	0.1419(4)
C(2)—C(7)	0.1407(4)	C(7)—C(8)	0.1484(3)
C(8)—C(9)	0.1314(4)	C(9)—C(10)	0.1482(4)
C(13)—C(13A)	0.1500(5)		
C(2)—O(1)—C(1)	118.4(2)	C(2)—C(7)—C(8)	119.8(3)
C(9)—C(8)—C(7)	127.1(3)	C(8)—C(9)—C(10)	126.9(3)
C(12)—C(13)—C(13A)	122.4(3)	C(14)—C(13)—C(13A)	121.8(3)

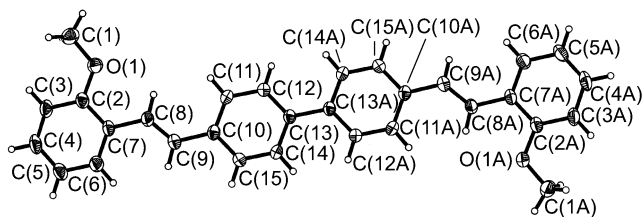


图2 标题化合物的分子结构图

Figure 2 Molecular structure for compound with the atomic numbering scheme

乘面间的最大偏差为 0.0057 nm. 上述两平面间的二面角为 9.24°. 这说明标题化合物整个分子处于一个较好的平面状态.

2.2 线性吸收和单光子荧光性质研究

样品溶液的紫外吸收光谱在北京谱析通用的 UV-1900 双通道紫外分光光度计上得到. 单光子荧光光谱在上海棱光 F96 型荧光分光光度计测到, 激发波长为 365 nm. 线性吸收和单光子荧光测试均使用 1 cm 石英比色皿, 所用溶剂 DMF、丙酮及 THF 均按照试剂手册进行处理, 浓度为 1×10^{-5} mol/L, 单光子荧光量子产率采用稀溶液荧光比较法测定^[25], 采用硫酸奎宁的 0.5 mol/L 的硫酸溶液作参比($\Phi=0.55$).

图 3 为化合物在 DMF 溶液中的线性吸收谱和单光子荧光发射谱. 由图可知, 化合物在 360 nm 处的线性吸收归属于二苯乙烯的 $\pi-\pi^*$ 共轭电子跃迁. 在 365 nm 激发下, 化合物在极性溶剂 DMF 溶液中在波长 413 nm 和 434 nm 处发出强烈的蓝色荧光, 出现明显的双峰结构. 我们通过 Pico Quant 公司的 Fluo Time200 型时间分辨荧光光谱仪测定了化合物在 DMF 溶液中两个发射峰的荧光寿命分别为 $\tau_1=1.0302$ ns, $\tau_2=1.0359$ ns, 实验误差

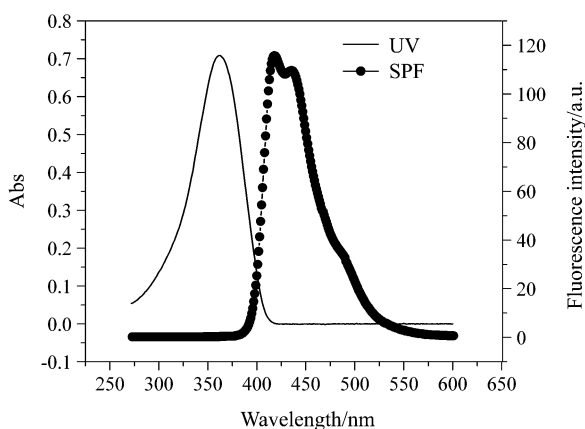


图3 化合物的线性吸收谱(黑色实线)和单光子荧光光谱(黑色点线)

Figure 3 One-photon absorption and normalized fluorescence spectra of the compound

范围内这两个寿命基本上相同, 由此认为这两个发射峰源于相同的激发态, 只是跃迁终态为基态的不同振动能级, 即双峰反映的是振动精细结构. 化合物在其它不同极性的溶剂中出现双峰结构的原因与此类似.

表 2 为化合物在不同溶剂中的单光子光物理性质. 由表可知, 化合物在不同溶剂中的最大线性吸收峰位置随着溶剂极性变化很小且没有明显的规律性. 但它们的荧光发射峰位置却随着溶剂极性的增加出现轻微的红移现象, 标题化合物的荧光光谱所反映出来的明显的溶剂化作用是由于激发态分子的偶极矩相对于基态大为增加, 溶剂极性越大, 溶剂对激发态分子的稳定化作用越大, 基态与激发态之间的能量差越小, 导致荧光光谱红移^[26]. 标题化合物在几种不同极性溶剂中的荧光量子产率都较大, 说明化合物具有较好的荧光发射效率, 尤其是在非极性溶剂 THF 中荧光量子产率最大, 这与化合物的结构对称性有关.

表2 化合物在不同溶剂中的光物理性质

Table 2 Photo-physical properties of the title compound in different solvents

Solvent	n^a	ϵ^b	$\lambda_{\text{abs}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$	$\Delta\nu^c/\text{cm}^{-1}$	Δf^d	Φ^e
THF	1.404	7.58	358	408, 428	3423, 4568	0.2107	0.79
Acetone	1.357	20.7	359	412, 433	3583, 4760	0.2849	0.75
DMF	1.427	37.6	362	413, 434	3411, 4582	0.2760	0.77

^a Refractive index; ^b dielectric constant; ^c $\Delta\nu = \nu_{\text{abs}} - \nu_{\text{em}}$; ^d orientation polarizability; ^e fluorescence quantum yield.

2.3 双光子诱导荧光研究

双光子荧光测试的实验装置是用 532 nm 的半导体激光器(Spectra-Physics, Millennia Pro 5)泵浦的钛宝石飞秒激光器(Spectra-Physics, Tsunami 3941-M3-BB)作为激发光源, 激发波长从 700~980 nm 连续可调, 入射光路经凸透镜聚焦到样品池上, 为了尽可能避免样品溶液对荧光的重吸收干扰, 入射光束紧贴着样品池内壁, 荧光信号从侧面收集, 经过双透镜系统, 采用美国 Ocean 公司的 USB2000 荧光光谱仪收集数据. 实验中激光器的脉冲宽度 < 150 fs, 重复频率 80 MHz, 平均输出功率 0.1 W, 样品浓度为 1×10^{-3} mol/L.

根据线性吸收光谱, 在 450~1000 nm 范围内化合物在各种溶剂中都无线性吸收, 即没有与之相对应的电子能级. 说明在 700 nm 以后的吸收不是单光子吸收引起的. 由图 4(a)可知化合物的荧光强度与激发光入射光强度的平方成正比, 这说明波长范围在 700 nm 以后的激光激发产生的荧光, 是同时吸收两个光子达到激发态后发生的上转换荧光发射机理.

固定激光功率 0.1 W, 从 700~820 nm 逐渐改变入射光的波长, 步长为 10 nm, 并记录样品的双光子荧光

强度, 这样得到化合物在 DMF 溶液中的双光子荧光强度与激发光波长之间的关系, 也就是其双光子激发谱, 由于仪器限制只能测定其双光子荧光强度最大的是在 700 nm 处. 图 4(b) 是化合物在不同激发波长处的双光子激发的荧光发射谱, 由图可以看出, 激发波长的改变只是改变了双光子荧光的强度, 对于峰位置和峰形几乎没有影响. 而对比单(双)光子激发的荧光光谱, 化合物的单(双)光子激发的荧光发射谱的峰形相似且都是双峰, 这说明尽管化合物的单(双光子)吸收的机制不同, 但是发射荧光的机制却是相同的. 相对于单光子荧光发射峰, 双光子的两个荧光发射峰位置分别红移了 29 nm 和 51 nm, 且双光子荧光峰的峰间距也比单光子荧光峰增大了约 24 nm, 这可能是因为双光子激发的荧光发射我们采用的是高浓度溶液, 由于溶液的再吸收造成荧光发射峰的红移.

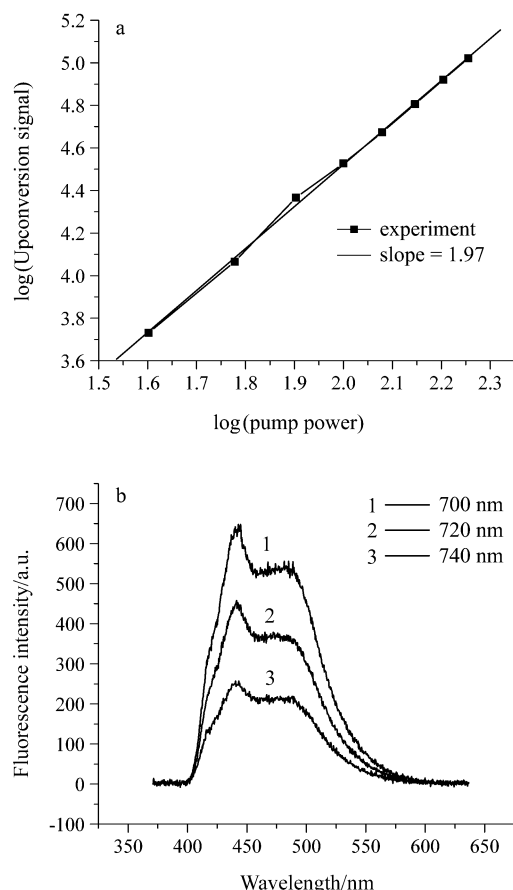


图 4 化合物在 720 nm 处的双光子吸收验证(a)及其在不同激发波长处的双光子荧光谱(b)

Figure 4 The testify of two-photon absorption (a) and two-photon excited fluorescence spectrum (b)

我们采用双光子诱导荧光法^[27,28], 测定了化合物的双光子吸收截面, 计算公式如下:

$$\delta_s = \delta_r (\Phi_r / \Phi_s) (c_r S_s / c_s S_r) (n_r / n_s)$$

上式中, 下标 r 代表参比, s 代表待测化合物, Φ 是双光子荧光量子产率, n 是溶液的折射率, S 是双光子荧光积分强度, c 是参比和待测化合物的浓度, 实验中我们假设双光子荧光量子产率与单光子荧光量子产率相同. 我们选用荧光素为参比, 溶液浓度相同, 测得化合物的双光子吸收谱如图 5. 在 700 nm 处, 化合物的双光子吸收截面最大为 155 GM.

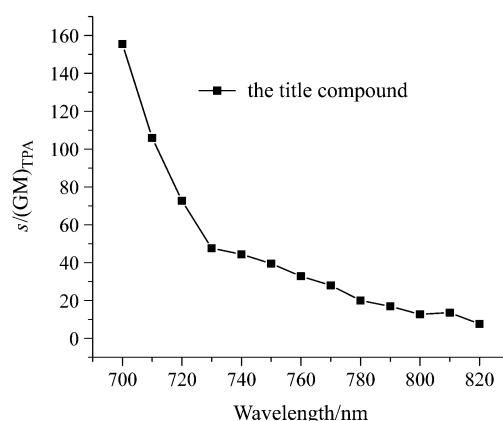


图 5 化合物的双光子吸收谱

Figure 5 Two-photon absorption spectra of the title compound

综上所述, 我们以 Wittig-Homer 反应合成了反式-4,4'-二(邻甲氧基苯乙烯基)联苯化合物. 并报道了其晶体结构. 光谱数据和晶体数据显示, 该化合物具有较好的平面性, 电子离域性好, 化合物在蓝色波段中显示较好的单、双光子激发的荧光特性, 是一种较好的短波双光子荧光材料.

References

- Göppert-Mayer, M. *Ann. Phys. Lpz.* **1931**, 9, 273.
- He, G. S.; Lin, T. C.; Prasad, P. N.; Brousmiche, D. W.; Serin, J. M.; Fréchet, J. *Opt. Lett.* **2003**, 28(10), 768.
- Ren, Y.; Fang, Q.; Yu, W. T.; Lei, H.; Tian, Y. P.; Jiang, M. H.; Yang, Q. C.; Mak, T. C. W. *J. Mater. Chem.* **2000**, 10, 2025.
- Silly, M. G.; Porrès, L.; Mongin, O.; Chollet, P. A.; Blanchard-Desce, M. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 379, 74.
- Denk, W.; Strickler, J. H.; Webb, W. W. *Science* **1990**, 248, 73.
- Gu, M.; Day, D. *Opt. Lett.* **1999**, 24, 288.
- Zhou, W. H.; Kuebler, S. M.; Marder, S. R. *Science* **2002**, 296, 106.
- Serbin, J.; Egbert, A.; Ostendorf, A.; Chichkow, B. N. *Opt. Lett.* **2003**, 28, 301.
- Narayan, R. J.; Jin, C.; Patz, T.; Doraiswamy, A. *Adv. Mater. Processes* **2005**, 39.
- Dichtel, W. R.; Serin, J. M.; Edder, C.; Fréchet, J. M. J.; Matuszewski, M.; Tan, L. S.; Ohulchanskyy, T. Y.; Prasad,

- P. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5380.
- 11 Frederiksen, P. K.; Jergensen, M.; Ogilby, P. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1215.
- 12 Frederiksen, P. K.; McIlroy, S. P.; Nielsen, C. B.; Nikola-jen, L.; Skovsen, E.; Jorgensen, M.; Mikkelsen, K. V.; Ogilby, P. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*(1), 255.
- 13 Bartholomew, G. P.; Rumi, M.; Pond, S. J. K.; Perry, J. W.; Tretiak, S.; Bazan, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*(37), 11529.
- 14 Pond, S. J. K.; Tsutsumi, O.; Rumi, M.; Kwon, O.; Zojer, E.; Bredas, J. L.; Marder, S. R.; Perry, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*(30), 9291.
- 15 Chung, S. J.; Rumi, M.; Alain, V.; Barlow, S.; Perry, J. W.; Marder, S. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*(31), 10844.
- 16 Cao, D. X.; Fang Q.; Wang, D.; Liu, Z.; Xue, G.; Xu, G. B.; Yu, W. T. *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, *18*, 3628.
- 17 Day, P. N.; Nguyen, K. A.; Pachter, R. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*(5), 1803.
- 18 Lee, S. K.; Yang, W. J.; Choi, J. J.; Kim, C. H.; Jeon, S. J.; Cho, B. R. *Org. Lett.* **2005**, *7*(2), 323.
- 19 Kim, O. K.; Lee, K. S.; Woo, H. Y.; Kim, K. S.; He, G. S.; Swiatkiewicz, J.; Prasad, P. N. *Chem. Mater.* **2000**, *12*(2), 284.
- 20 Huang, C. B.; Peng, X. J.; Ren, A. X. *Fine Chem.* **2007**, *24*(5), 440 (in Chinese).
- 21 Song, H. C.; Xu, X. H.; Liu, G. R.; Li, W. M.; Xu, Z. L. *Chin. Chem. Res.* **2003**, *14*(3), 1 (in Chinese).
(宋化灿, 许晓航, 刘光荣, 李卫明, 许遵乐, 化学研究, **2003**, *14*(3), 1.)
- 22 Song, H. C.; Li, W. M.; Liu, G. R.; Xu, Z. L. *Spectrochim. Acta, Part A* **2003**, *59*, 2041.
- 23 Sheldrick, G. M. *SHELXTL97*, Program for Crystal Structure Refinement, University of Gottingen, Germany, **1997**.
- 24 Wang, X. M.; Wang, D.; Zhou, G. Y.; Yu, W. T.; Zhou, Y. F.; Fang, Q.; Jiang, M. H. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 1600.
- 25 Demas, J. N.; Crosby, G. A. *J. Phys. Chem.* **1971**, *75*(8), 991.
- 26 Cao, D. X.; Fang, Q.; Wang, D.; Xue, G.; Yu, W. T.; Liu, Z. Q.; Zhou, Y. F. *Chem. J. Chin. Univ.* **2004**, *25*(1), 76 (in Chinese).
(曹笃霞, 方奇, 王东, 薛刚, 于文涛, 刘志强, 周玉芳, 高等学校化学学报, **2004**, *25*(1), 76.)
- 27 Xu, C.; Webb, W. W. *J. Opt. Soc. Am. B* **1996**, *13*, 481.
- 28 Albota, M. A.; Xu, C.; Webb, W. W. *Appl. Opt.* **1998**, *37*, 7352.

(A0707173 QIN, X. Q.; FAN, Y. Y.)