一种推拉型 A-D-A 蒽衍生物的合成、多光子吸收及荧光性质

王彬彬 钱 鹰*

(东南大学化学化工学院 南京 211189)

摘要 一种推拉型 A-D-A 蒽衍生物 9,10-二{4-[2-*N,N*-二{4-[5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2]苯乙烯基}苯基}氨基}苯乙烯基}蒽(An-BPOAS)由四碘代芳香化合物 9,10-二{4-[*N,N*-二(4-碘苯基)氨基}苯乙烯基}蒽(An-BIPAS)与芳基乙烯通过钯催化 Heck 偶联反应制备. 用飞秒 Ti:sapphire 激光测定了 9,10-二芳基蒽树形分子 An-BPOAS 的多光子吸收系数和多光子诱导荧光光谱. 在 1300 nm 飞秒激光激发下, An-BIPAS 和 An-BPOAS 的三光子荧光峰分别位于 553 和 539 nm. 1300 nm 飞秒激光激发下采用非线性透过率法测得 An-BIPAS 和 An-BPOAS 的三光子吸收系数分别为 0.3×10^{-5} 和 $1.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{GW}^2$. 测定了树形分子 An-BPOAS 的线性吸收和荧光性质. 实验测定了不同 pH 值化合物 An-BPOAS 在 DMF/H₂O 混合溶液中的荧光光谱. 化合物 An-BPOAS 具有良好的荧光性能, 可作为性能良好的双光子及三光子吸收及荧光材料.

关键词 9,10-二芳基蒽衍生物; Heck 反应; 荧光性质; 多光子荧光; 多光子吸收系数

Synthesis, Multiphoton Absorption and Fluorescence Properties of a Push-Pull A-D-A Anthracene

Wang, Binbin Qian, Ying*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Southeast University, Nanjing 211189)

Abstract A acceptor-donor-acceptor push-pull anthracene, 9,10-bis{4-[2-*N,N*-bis{4-[5-(4-*tert*-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl]-styryl}phenyl}amino}styryl}anthracene (An-BPOAS) was synthesized by Heck reaction of 9,10-bis{4-[*N,N*-(4-iodophenyl)amino}styryl}anthracene (An-BIPAS) with aryl ethene. The multiphoton absorption and multiphoton induced fluorescence properties of An-BPOAS were measured using a femtosecond Ti:sapphire laser. When pumped with 1300 nm femtosecond laser irradiation, chromophores An-BPOAS and An-BIPAS show fluorescence at 539 and 553 nm, three-photon absorption cross-sections determined by nonlinear transmission method are $1.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{GW}^2$ for An-BPOAS and $0.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{GW}^2$ for An-BIPAS. The linear absorption and fluorescence properties of An-BPOAS were measured. The fluorescent behaviour of An-BPOAS in different pH was studied.

Keywords 9,10-diaryl anthracene derivatives; Heck reaction; fluorescence properties; multiphoton absorption; multiphoton induced fluorescence

蒽衍生物具有良好的发光性能, 载流子迁移率较高, 稳定性好, 在有机电致发光二极管、薄膜晶体管等领域有重要应用. Shi 等^[1]用二萘基蒽制作了蓝光器件; Chen 等^[2]合成了叔丁基取代的二苯基蒽双偶极蓝光材料 DPA; Lin 等^[3]报道了系列 9,10-双芳基蒽蓝光分子, 其荧光量子效率高, 热稳定性好, 可作为空穴传输材料; Tian 等^[4]通过酸催化 Friedel-Crafts 烷基化反应制备 2,3,6,7-四甲氧基-9,10-双芳基蒽衍生物, 可用于有机电致发光器件的制作.

9,10-双芳基取代蒽既可以作为发光器件, 又可以作为多光子吸收材料, 是很有潜力的一类新型光电功能材料. 而蒽衍生物的多光子吸收性质, 文献鲜有报道. 本文报道了一种树形蒽衍生物 9,10-二{4-[2-*N,N*-二{4-[5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2]苯乙烯基}苯基}氨基}苯乙烯基}蒽(An-BPOAS), 化合物结构如图 1 所示. 树形蒽共轭分子 An-BPOAS 是由 3 种荧光团蒽、三苯胺和噁二唑通过双键共轭连接而成, 荧光团的组成比例为蒽:三苯胺:噁二唑=1:2:4. 4 个噁二唑分支

* E-mail: yingqian@seu.edu.cn

Received July 29, 2013; revised September 12, 2013; published online September 25, 2013.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 61178057).

国家自然科学基金(No. 61178057)资助项目.

为电子受体, 三苯胺为电子给体, An-BPOAS 具有推拉型 A-D-A 电子结构. 实验研究了树形分子 An-BPOAS 在飞秒脉冲激光激发下的多光子吸收及多光子诱导荧光性质, 测定了 An-BPOAS 的线性吸收和荧光性质. 实验测定了不同 pH 值化合物 An-BPOAS 在 DMF/H₂O 混合溶液中的荧光光谱.

1 结果与讨论

图 1 为树形蒽共轭分子 An-BPOAS 的合成路线. 由四碘代芳香化合物 9,10-二{4-[N,N-二(4-碘苯基)氨基]苯乙烯基}蒽(An-BIPAS)与芳基乙烯在钯催化下的 Heck 反应^[5-8]制得共轭分子 An-BPOAS. An-BPOAS 中 4 个噁二唑分支为电子受体, 三苯胺-蒽核为电子给体, 具有 A-D-A 推拉型共轭结构.

1.1 推拉型蒽共轭分子的多光子诱导荧光及光限幅效应

实验测定了推拉型 A-D-A 共轭分子 An-BPOAS 的

多光子诱导荧光及多光子吸收截面. 图 2 为树形分子 An-BPOAS 在 THF 溶液中的紫外-可见吸收光谱、线性荧光、双光子荧光和三光子荧光光谱. 在 THF 溶液中, An-BPOAS 紫外吸收最大波长为 419 nm, 线性荧光最大发射波长位于 514 nm. 在 800 nm, 150 fs 激光激发下, An-BPOAS 的双光子诱导荧光最大发射波长位于 552 nm. 在 1300 nm, 80 fs 激光激发下, An-BPOAS 的三光子诱导荧光最大发射波长位于 539 nm.

用非线性透过率法^[9-12]测定了蒽衍生物 An-BIPAS 和 An-BPOAS 的三光子和双光子吸收系数. 图 3a 为 1300 nm 飞秒激光激发下化合物 An-BIPAS 和 An-BPOAS 的透射光强和入射光强关系特征曲线. 由非线性透过率法测定 An-BIPAS 和 An-BPOAS 在 THF 溶液中的三光子吸收系数分别为 0.3×10^{-5} 和 1.5×10^{-5} cm³/GW². 图 3b 为 800 nm 飞秒脉冲激光激发下化合物 An-BIPAS 和 An-BPOAS 的透射光强和入射光强关系特征曲线, 实验测定 An-BIPAS 和 An-BPOAS 在 THF 溶液

图 1 推拉型‘A-D-A’蒽衍生物 An-BPOAS 的化学结构式及合成路线

Figure 1 Chemical structure and synthesis of a push-pull ‘A-D-A’ anthracene An-BPOAS

图 2 An-BPOAS 在 THF 溶液中归一化的紫外-可见吸收光谱、线性荧光、双光子荧光和三光子荧光光谱

Figure 2 Normalized UV absorption and linear fluorescence, and two-photon excited fluorescence, and three-photon excited fluorescence of An-BPOAS in THF solution

中的双光子吸收系数分别为 3.5×10^{-3} 及 7.5×10^{-3} cm/GW. 如图 3 所示在 800 和 1300 nm 飞秒激光激发下具有 A-D-A 推拉型共轭结构的化合物 An-BPOAS 的三光子吸收及双光子吸收性能均优于其共轭核 An-BIPAS, 表现出良好的光限幅效应, 可作为性能良好的多光子吸收及光限幅材料使用.

1.2 推拉型葱共轭分子的线性吸收和荧光性质

实验测定了葱树形分子 An-BPOAS 及其共轭核 An-BIPAS 的吸收及荧光光谱. 图 4a 为化合物 An-BPOAS 和 An-BIPAS 在 THF 溶液中的紫外-可见吸收光谱, 吸收谱均为双峰结构, 最大吸收波长分别位于 419 和 423 nm. 图 4b 为化合物 An-BPOAS 和 An-BIPAS 在 THF 溶液中归一化的荧光光谱, 最大荧光发射峰分别为 497 和 534 nm.

图 5a 为化合物 An-BPOAS 在二氯甲烷中的激发-发射-荧光强度三维光谱图. 在 250~445 nm 激发波长范围内, 化合物的荧光发射光谱形状基本保持不变, 荧光强度有所变化, 在 370 nm 波长激发时得到最强的荧光发射, 发射波长为 478 nm. 测定了 An-BPOAS 在二氯甲烷溶液中的瞬态荧光衰减曲线和荧光寿命 τ , 如图 5b 所示. 采用单光子计数法测定荧光衰减曲线, 采用反卷积法拟合得到寿命值. 实验测定 An-BPOAS 在二氯甲烷溶液中的荧光寿命为 1.47 ns.

化合物 An-BPOAS 结构中含有多个氮原子, 易质子化, 实验研究了其荧光光谱随 pH 值变化的趋势. 图 6 是不同 pH 值时化合物 An-BPOAS 在 DMF/H₂O 混合溶液中的荧光光谱. 随着 DMF/H₂O 混合溶液中 pH 值的变化, An-BPOAS 荧光发射峰位置变化不大, 但是荧光强度出现明显变化, 酸性条件下的荧光强度小于碱性条件

图 3 (a) 1300 nm 飞秒激光激发下的化合物 An-BIPAS 和 An-BPOAS 在 THF 溶液中透射光强与入射光强特征曲线; (b) 800 nm 飞秒激光激发下的化合物 An-BIPAS 和 An-BPOAS 在 THF 溶液中透射光强与入射光强特征曲线(THF 溶液, 浓度均为 1×10^{-3} mol·L⁻¹)

Figure 3 (a) Measured output intensity as a function of the incident intensity for An-BIPAS and An-BPOAS at 1300 nm fs laser, (b) Measured output intensity as a function of the incident intensity of An-BIPAS and An-BPOAS at 800 nm fs laser (in THF solution at a concentration of 10^{-3} mol/L)

下的荧光强度, pH 为 4.49 时荧光最弱. 葱共轭分子 An-BPOAS 是由三种荧光团葱、三苯胺和噻二唑通过双键共轭连接而成, 具有推拉型 A-D-A 电子结构, 电子给体和受体中的杂原子被质子化后, 使共轭体系中的分子内电荷转移削弱或增强, 从而影响共轭分子的荧光强度.

2 结论

由四碘代芳香化合物 9,10-二{4-[N,N-二(4-碘苯基)氨基]苯乙烯基}葱(An-BIPAS)与末端烯烃 POS 在钯催化下的 Heck 偶联反应制得树形分子 9,10-二{4-[2-N,N-二{4-[5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噻二唑-2]苯乙烯基}苯基]胺基苯乙烯基}苯基}葱 An-BPOAS. 用飞秒 Ti:

图4 (a) An-BIPAS 和 An-BPOAS 在 THF 溶液中的紫外-可见吸收光谱; (b) An-BIPAS 和 An-BPOAS 在 THF 溶液中归一化的荧光光谱

Figure 4 (a) UV absorption spectra of An-BIPAS and An-BPOAS in THF; (b) Normalized fluorescence spectra of An-BIPAS and An-BPOAS in THF

sapphire 激光测定了 An-BPOAS 的多光子吸收系数和多光子诱导荧光光谱. 在 1300 nm 波长的飞秒激光激发下, An-BPOAS 的三光子诱导荧光峰位于 539 nm, 采用非线性透过率法测得 An-BPOAS 的三光子吸收系数为 $1.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{GW}^2$. 测定了树形分子 An-BPOAS 的线性吸收和荧光性质. 实验测定了不同 pH 值时化合物 An-BPOAS 在 DMF/H₂O 混合溶液中的荧光光谱, 在 pH 为 4.49 时荧光强度最小. 化合物 An-BPOAS 具有良好的荧光性能, 可作为双光子及三光子荧光材料、光限幅材料.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

熔点由 X4 型显微熔点仪测定; 红外光谱在 Nicolet 750 型红外光谱仪上测得; ¹H NMR 在 Bruker (300 MHz) 核磁共振仪上测得; HRMS 在德国 Bruker Ultraflex-

图5 (a) An-BPOAS 在 CH₂Cl₂ 中的激发-发射-荧光强度三维谱图; (b) 化合物 An-BPOAS 在 CH₂Cl₂ 中的荧光寿命衰减曲线

Figure 5 (a) Excitation-emission-fluorescence intensity 3D spectrum of An-BPOAS in CH₂Cl₂; (b) Fluorescence decay curves of An-BPOAS in CH₂Cl₂

图6 不同 pH 值时化合物 An-BPOAS 的荧光光谱谱(DMF/H₂O 混合溶液, DMF/H₂O (V:V=1:4), 化合物 An-BPOAS 浓度为 $2.5 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$)

Figure 6 Fluorescence spectra of An-BPOAS under different pH in DMF/H₂O (V:V=1:4) at a concentration of $2.5 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$

MALDI-TOF 质谱仪(α-HCCA 为基质, HP 模式)上测得; 紫外-可见吸收光谱在 SHIMADZU UV-2450 型紫外可见分光光度计上测得; 荧光光谱用 SHIMADZU RF-

5301 型荧光光谱仪测定; 使用 pH-3C+酸度计测定 pH 值. 多光子吸收系数采用非线性透过率法测定. 从 Ti:sapphire 锁模激光器(model: Mira900, Legend F, Coherent Co.Ltd.)产生 150 fs 脉冲宽度, 1 kHz 重复频率特征参数的 800 nm 或使用 OPA (optical parametric amplifier)波长调谐系统输出的 80 fs 脉冲宽度, 1300 nm 波长, 1 kHz 重复频率特征参数的超短高斯型激光脉冲. 泵浦脉冲激光通过能量调节系统后, 由长焦透镜会聚到样品的中心, 使得样品分子在 1 cm 的石英比色皿中得到最大程度的激发, 由探测器接受全部的透射光束后, 将信号送到多通道分析仪(OMA)中进行测量. 实验过程中, 为了减少溶液对荧光的再吸收, 入射光贴着石英池壁进入样品溶液. 测量双光子荧光时直接使用从放大器输出的与双光子吸收相同的激光脉冲进行测试. 测量三光子荧光时使用 OPA (optical parametric amplifier)波长调谐系统输出的 80 fs 脉冲宽度, 1300 nm 波长, 1 kHz 重复频率特征参数的超短脉冲激光.

9,10-双{4-[N,N-(4-碘苯基)氨基]苯乙烯}蒽^[13]和 2-(4-叔丁基苯基)-5-(4-乙烯基苯基)-[1,3,4]-噁二唑^[14]按文献方法制备. 其它试剂和溶剂均为分析纯, 购自国药集团化学试剂有限公司.

3.2 蒽树形分子的制备

氮气保护及无水无氧条件下, 分别称取 9,10-双{4-[N,N-(4-碘苯基)氨基]苯乙烯}蒽 0.2441 g (0.20 mmol), 2-(4-叔丁基苯基)-5-(4-乙烯基苯基)-[1,3,4]-噁二唑 0.2922 g (0.96 mmol), 无水磷酸钾 0.2377 g (1.12 mmol), 三(邻甲基苯基)膦 0.0488 g (0.16 mmol), 醋酸钨 0.0180 g (0.08 mmol)溶于 10 mL 干燥 N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)中, 磁力搅拌 0.5 h 后升温至 130 °C, 回流反应 96 h. 反应结束后, 将反应液滤入甲醇中, 析出大量暗褐色固体, 抽滤, 二氯甲烷/甲醇重结晶, 柱色谱提纯得

到暗红色固体, 产率 74 %. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 8.45 (dd, $J=3.24, 3.36$ Hz, 4H), 8.14 (dd, $J=8.43, 8.28$ Hz, 16H), 7.92 (d, $J=16.53$ Hz, 4H), 7.68 (dd, $J=8.46, 5.64$ Hz, 10H), 7.57 (dd, $J=8.49, 8.31$ Hz, 20H), 7.23 (dd, $J=3.66, 6.57$ Hz, 12H), 7.12 (d, $J=16.08$ Hz, 4H), 6.96 (d, $J=15.42$ Hz, 4H); HRMS calcd C₁₃₄H₁₁₂N₁₀O₄ for 1924.8868, found 1924.8868.

致谢 作者感谢东南大学先进光学中心崔一平教授、吕昌贵教授和周志强博士在多光子吸收实验中的大力帮助.

References

- [1] Shi, J.; Tang, C. W. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 80(17), 3201.
- [2] Balaganesan, B.; Shen, W. J.; Chen, C. H. *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 5747.
- [3] Danel, K.; Huang, T. H.; Lin, J. T.; Tao, Y. T.; Chuen, C. H. *Chem. Mater.* **2002**, 14, 3860.
- [4] Xia, Z. Y.; Su, J. H.; Wong, W. Y.; Cheah, K. W.; Tian, H.; Chen, C. H. *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 8382.
- [5] Cardenas, J. C.; Fadini, L.; Sierra, C. A. *Tetrahedron Lett.* **2010**, 51, 6867.
- [6] Heck, R. F. *Acc. Chem. Res.* **1979**, 12, 146.
- [7] Luo, M.; Qian, Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2012**, 32, 1958.
- [8] Lu, X.; Qian, Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2011**, 31, 82.
- [9] Lin, T.; He, G. S.; Zheng, Q. D.; Prasad, P. N. *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 2490.
- [10] Zheng, Q. D.; Zhu, H. M.; Chen, S. C.; Tang, C. Q.; Ma, E.; Chen, X. Y. *Nat. Photonics* **2013**, (7), 234.
- [11] He, G. S.; Bhawalkar, J. D.; Prasad, P. N.; Reinhardt, B. A. *Opt. Lett.* **1995**, 20, 1524.
- [12] Liu, J. H.; Mao, Y. L.; Gu, Y. Z.; Huang, M. J.; Zhang, W. F.; Guo, L. J.; Ma, W. B. *Opt. Express* **2008**, 16, 4739.
- [13] Wang, B.; Qian, Y. *New J. Chem.* **2013**, 37, 1402.
- [14] Lee, H. J.; Sohn, J.; Hwang, J.; Park, S. Y. *Chem. Mater.* **2004**, 16, 456.

(Li, L.; Fan, Y.)