

一种新型树枝分子的合成及其荧光性质

罗蔓利 钱 鹰*

(东南大学化学化工学院 南京 211189)

摘要 以芳香八碘代物 1,2,4,5-四{4-[*N,N*-二(4-碘苯氨基)]苯乙烯基}苯(TPABI)和 4-乙烯基吡啶在钯催化下进行多位点 Heck 反应, 制备得到一种新型荧光树枝分子 1,2,4,5-四{4-[*N,N*-二(4-吡啶乙烯基)苯氨基]苯乙烯基}苯(TPABPy). 目标化合物的结构经过红外光谱、核磁共振谱、高分辨质谱确认. 树枝分子 TPABPy 在 THF, 乙酸乙酯, 二氯甲烷, DMF, DMSO 溶液中的最大发射波长分别为 490, 493, 510, 536, 543 nm. Stoke's 位移分别为 4717 (THF), 4969 (乙酸乙酯), 5330 (二氯甲烷), 6281 (DMF), 6398 (DMSO) cm^{-1} . 在 THF 和 DMF 中的荧光量子产率分别为 0.87 和 0.72. 在 THF 和乙酸乙酯中的荧光寿命分别为 1.29 和 1.77 ns. 研究了树枝分子 TPABPy 在不同 pH 值下的荧光行为, 在 pH 为 2.41 时荧光强度最大. 用循环伏安法测定了分子的前线轨道能级, HOMO 轨道能级为 -4.94 eV , LUMO 轨道能级为 -2.38 eV .

关键词 荧光树枝分子; 多位点 Heck 反应; 溶剂效应; 荧光寿命; 前线轨道

Synthesis and Fluorescence Properties of a Novel Dendrimer

Luo, Manli Qian, Ying*

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

Abstract Through palladium-catalyzed Heck reaction, a novel fluorescent dendrimer 1,2,4,5-tetra{4-[*N,N*-bis(4-pyridyl-vinyl)phenylamino]styryl}benzene (TPABPy) was synthesized by aromatic eight iodine-substituted 1,2,4,5-tetra{4-[*N,N*-bis(4-iodophenylamino)styryl]benzene (TPABI) and 4-vinylpyridine. The dendrimer was characterized through IR, ^1H NMR and HRMS techniques. The maxima emission wavelengths in THF, ethyl acetate, dichloromethane, DMF and DMSO were 490, 493, 510, 536 and 543 nm, respectively. Stoke's shift was 4717 (THF), 4969 (ethyl acetate), 5330 (dichloromethane), 6281 (DMF), 6398 (DMSO) cm^{-1} . The fluorescence lifetime for TPABPy was 1.29 ns with fluorescence quantum yield of 0.87 in THF. The fluorescent behavior of TPABPy in different pH was studied, and the fluorescent intensity maximum was in pH 2.41. The electrochemical properties were explored by cyclic voltammetry, the HOMO and LUMO energy levels of dendrimer were -4.94 and -2.38 eV , respectively.

Keywords fluorescent dendrimer; Heck reaction; solvent effect; fluorescent lifetimes; frontier orbital

树枝分子由中心核、内层重复单元和外层端基三部分构成, 它具有精确可调的分子结构、高度的几何对称性和分子的拓扑形状. 高度稳定的构象, 能清楚的区分中心核和外层端基^[1-3], 通过调节树枝分子构成方式、给受体强度、共轭键长度等^[4-7], 可制备多光子吸收及上转换荧光材料, 在光限幅^[8]、双光子荧光成像^[9]、多光子频率上转换激励^[10]、光动力学治疗^[11]等领域具有广阔的应用前景.

Droumaguet 等^[12]以苯环为核, 三苯胺为内层重复单元, 吸电子基团为端基, 合成了一系列双光子荧光树枝分子. Goodson 等^[13]制备了以三苯胺为核, 端基为吡

啉的荧光树枝分子, 飞秒双光子吸收截面值为 1037 GM. Lin 等^[14]以三苯胺为核, 芴为内层重复单元, 设计合成了三枝、六枝以及十二枝的树枝分子, 它们的双光子吸收截面分别达到了 43, 61 和 106 GM. Hrobárik 等^[9]设计了以三苯胺为核, 以碳碳叁键连接苯并噻唑基团为内层重复单元, 以醛基或二氰基为外层端基的树枝分子, 在近红外区域 740~810 nm 的双光子吸收截面值达到了 500~2300 GM, 荧光量子产率较大, 有望应用在双光子荧光成像领域. Li 等^[15]以苯环为核, 三苯胺为内层重复单元, 合成六枝树枝分子的飞秒双光子吸收截面值为 850 GM. 因此, 制备具有大的双光子吸收截面的

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

Received January 14, 2012; revised May 23, 2012; published online June 21, 2012.

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.

树枝分子材料成为了光电材料领域研究的热点.

本文由芳香八碘代物 1,2,4,5-四{4-[*N,N*-二(4-碘苯氨基)]苯乙炔基}苯(TPABI)和 4-乙炔基吡啶在钯催化下进行多位点 Heck 反应, 制备得到一种新型荧光树枝分子 1,2,4,5-四{4-[*N,N*-二(4-吡啶乙炔基)苯氨基]苯乙炔基}苯(TPABPy). 该荧光分子在中心苯环的 1,2,4,5 位以共轭键连接若干芳香环, 三苯胺为内层重复单元, 吡啶为端基, 形成新的三维多光子荧光树枝分子, 其结构及合成路线如图 1 所示. 测定荧光树枝分子 TPABPy 在不同溶剂中的紫外吸收、荧光发射、荧光量子产率、三维荧光光谱、荧光寿命, 研究树枝分子的水溶液中在不同 pH 值下的荧光发射性质, 用循环伏安法研究了电化学性质并计算了分子的前线轨道能级.

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

产物的红外光谱 IR 是在 Nicolet 750 型红外光谱仪上测得. 核磁共振光谱 ^1H NMR 在 AV-500 MHz 型核磁共振波谱仪(TMS 为内标, CDCl_3 为溶剂)上测得, 熔点由 X4 型显微熔点仪测定, MALDI-TOF MS 则是用 MALDI-TOF/TOF 和 Ultraflex II 型质谱仪测得; 紫外-可见吸收光谱在日本 Shimadzu UV-3600 型紫外-可见分光光度计上测得; 荧光发射、pH-荧光发射和荧光寿命是用 Edinburgh FLS-920 型时间分辨荧光光谱仪测定; 循环伏安实验是在上海辰华仪器有限公司生产的 CHI830 型电化学工作站上测定的.

亚磷酸三甲酯, 无水磷酸三钾, 碘化钾, 碘酸钾, *N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc), *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)等试剂购自国药集团化学试剂有限公司. 4-乙炔基吡啶、醋酸钯、三(邻甲基苯基)膦购自百灵威化学股份有限公司. 三苯胺、氢化钠、三氯氧磷等均购自阿拉丁试剂有限公司. 1,2,4,5-四溴甲基苯购自 Acros 公司. 所有试剂均为分析纯, 溶剂使用前用分子筛脱水处理. 1,2,4,5-四(二甲氧基膦酰甲基)苯参考文献[16]方法合成.

1.2 荧光树枝分子的合成

1.2.1 4-[*N,N*-二(4-碘苯基)氨基]苯甲醛的合成

磁力搅拌下, 在溶有 6.2 g (22.7 mmol) 4-(*N,N*-二苯基)甲醛的 90 mL 乙酸中, 加入溶有 5.1 g (30.7 mmol) 碘化钾的 20 mL 水溶液, 升温到 85 $^{\circ}\text{C}$ 后冷却至室温, 加入碘酸钾 4.0 g (18.7 mmol), 85 $^{\circ}\text{C}$ 下反应 5 h, 待溶液冷却, 析出大量黄色固体, 抽滤干燥, 用二氯甲烷/乙醇 ($V:V=1:5$) 重结晶得到细小黄色晶体 8.7 g, 产率 73%, m.p. 142~143 $^{\circ}\text{C}$ (文献值^[17,18]为 142 $^{\circ}\text{C}$).

1.2.2 1,2,4,5-四{4-[*N,N*-二(4-碘苯氨基)苯乙炔基]}苯(TPABI)的合成

氮气保护下, 0 $^{\circ}\text{C}$, 在溶有 1,2,4,5-四(二甲氧基膦酰甲基)苯 0.18 g (0.32 mmol) 的 5 mL 干燥的 DMF 中, 加入氢化钠 0.06 g (2.5 mmol), 磁力搅拌 1 h 后, 缓慢滴入溶有 4-[*N,N*-二(4-碘苯基)氨基]苯甲醛 0.67 g (1.28 mmol) 的 DMF 溶液. 加热回流反应 2 h, 待混合液冷却至室温, 倒入冰水中, 析出黄色固体, 抽滤干燥, 用二氯甲烷多次重结晶得到黄色固体 0.50 g, 产率 71%. m.p. > 300 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (CDCl_3) δ : 7.80 (s, 1H), 7.75 (s, 1H), 7.49~7.55 (m, 16H), 7.36~7.47 (m, 8H), 7.01~7.07 (m, 8H), 6.89~6.95 (m, 4H), 6.81~6.87 (m, 16H), 6.73 (d, $J=8.80$ Hz, 4H); IR (KBr) ν : 3028, 1637, 1581, 1508, 1485, 1311, 1283, 956, 505 cm^{-1} .

1.2.3 1,2,4,5-四{4-[*N,N*-二(4-吡啶乙炔基)苯氨基]}苯(TPABPy)的合成

氮气保护下, 无水无氧, 1,2,4,5-四{4-[*N,N*-二(4-碘苯基)苯乙炔基]}苯 0.27 g (0.125 mmol), 三(邻甲基苯基)膦 0.030 g (0.099 mmol), 无水磷酸钾 0.29 g (1.37 mmol), 醋酸钯 0.011 g (0.049 mmol), 溶在 6 mL 的 *N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc)中, 然后滴加过量的 4-乙炔基吡啶 2 mL (18.7 mmol), 磁力搅拌, 110 $^{\circ}\text{C}$ 反应 100 h, 将反应液稍微冷却后滤入甲醇中, 析出固体, 过滤干燥, 甲醇三次重结晶提纯得到橘红色固体 0.098 g, 产率 40%. m.p. > 300 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 8.54 (d, $J=5.75$ Hz, 16H), 7.80 (s, 2H), 7.50 (d, $J=9.65$ Hz, 8H), 7.44 (d, $J=8.55$ Hz, 16H), 7.32 (d, $J=5.90$ Hz, 16H), 7.12 (d, $J=8.40$ Hz, 32H), 6.90 (d, $J=16.20, 16.00$ Hz); IR (KBr) ν : 3149, 1656, 1587, 1506, 1458, 1107, 960 cm^{-1} ; HRMS calcd for $\text{C}_{142}\text{H}_{106}\text{N}_{12}$ 1978.886, found 1978.996.

2 结果与讨论

2.1 芳香八碘代物与 4-乙炔基吡啶的多位点 Heck 反应

荧光树枝分子的合成路线如图 1 所示. 芳香八碘代物 TPABI 由 1,2,4,5-四(二甲氧基膦酰甲基)苯和 4-[*N,N*-二(4-碘苯基)]苯甲醛经 Wittig-Horner 反应制备, 用二氯甲烷多次重结晶纯化. 再由芳香八碘代物 TPABI 与大大过量的末端烯烃 4-乙炔基吡啶在无水无氧条件下通过多位点 Heck 反应制备得到荧光树枝分子 TPABPy. 反应在 DMAc 中进行, 加入缚酸剂 K_3PO_4 , 催化剂醋酸钯与三(邻甲基苯基)膦按 1:2 的比例投入, 充分搅拌下在 110 $^{\circ}\text{C}$ 连续反应 100 h. 八位点的 Heck 反应文献鲜有报道, 本文通过芳香八碘代物的多位点 Heck 反应一步

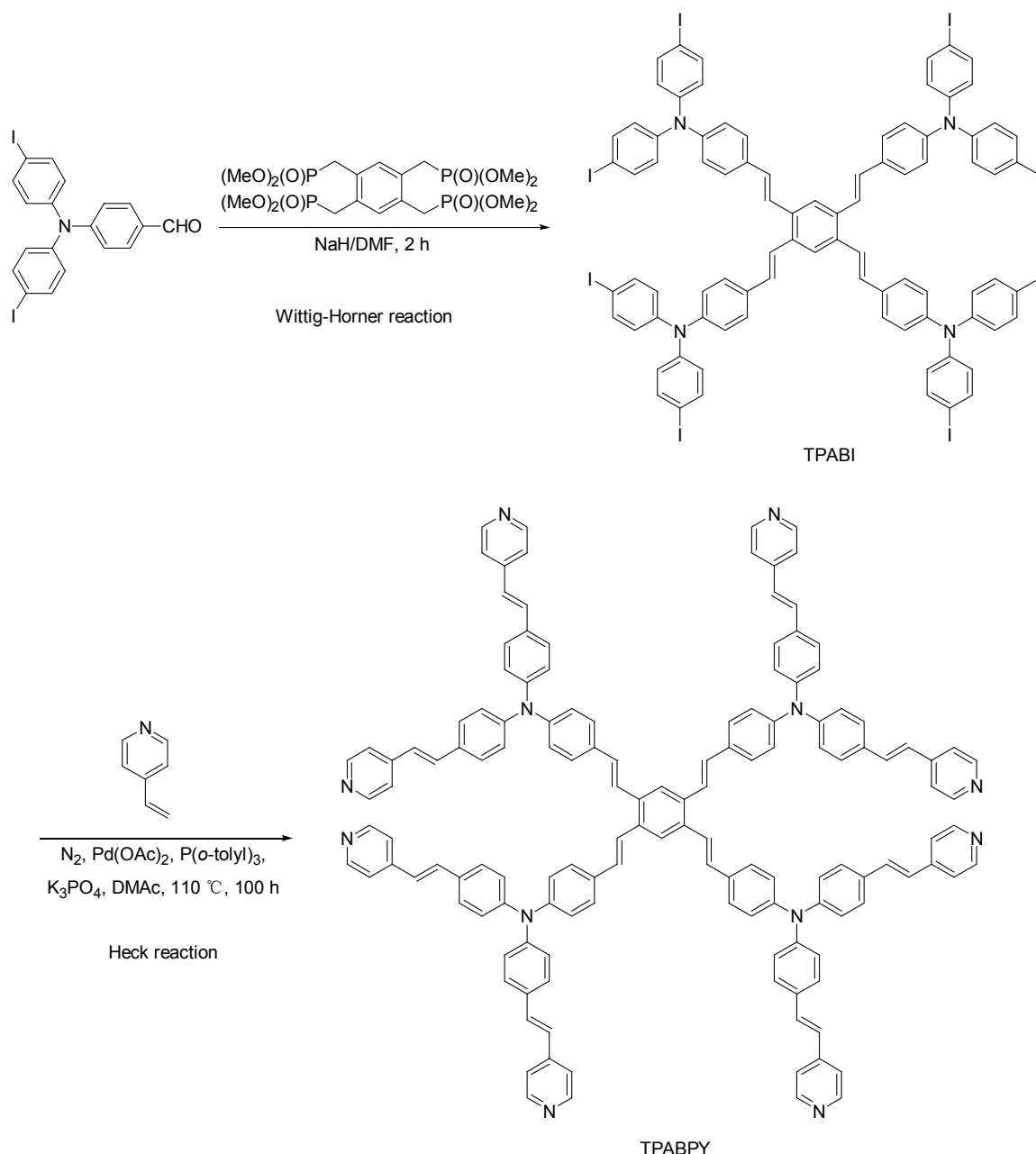


图1 树枝分子 1,2,4,5-四{4-[*N,N*-二(4-吡啶乙烯基)苯氨基]苯乙烯基}苯(TPABPy)的合成路线

Figure 1 Synthetic route of the dendrimer TPABPy

得到荧光树枝分子, 避免了 DMF/ Et_3N 密闭系统的醋酸钯易与 Et_3N 形成络合物的缺点, 而且在反应时间较短的同时后处理也简单, 该方法可广泛用于树枝分子的精确可控合成。

2.2 树枝分子的荧光性质及溶剂效应

测定了树枝分子 TPABPy 在不同溶剂稀溶液中(浓度为 6.0×10^{-6} mol/L)的紫外吸收和荧光发射光谱。图 2(a)是化合物 TPABPy 的紫外吸收光谱, 在 300 和 400 nm 呈现双峰结构, 其中 400 nm 附近为分子内电荷转移态的吸收, 对应着 $\pi-\pi^*$ 跃迁。在 500~800 nm 之间

TPABPy 无线性吸收。图 2(b)为化合物 TPABPy 在不同溶剂中的荧光光谱, TPABPy 的荧光光谱呈现出明显的溶剂效应。随着溶剂极性的增大, 最大荧光发射峰强度降低且发射波长发生明显的红移。这是因为极性大的溶剂有利于稳定非辐射态跃迁的分子内扭曲电荷转移 (TICT) 态, 极性较小的溶剂中不利于 TICT 态的形成^[9], 故溶剂极性越大, 对荧光分子激发态稳定化作用增强, 因而基态与激发态能级差降低, 其荧光峰位置向长波方向移动, 其微观过程表现为随溶剂极性的增加, 荧光强度逐渐下降且发射光谱红移。树枝分子 TPABPy 在

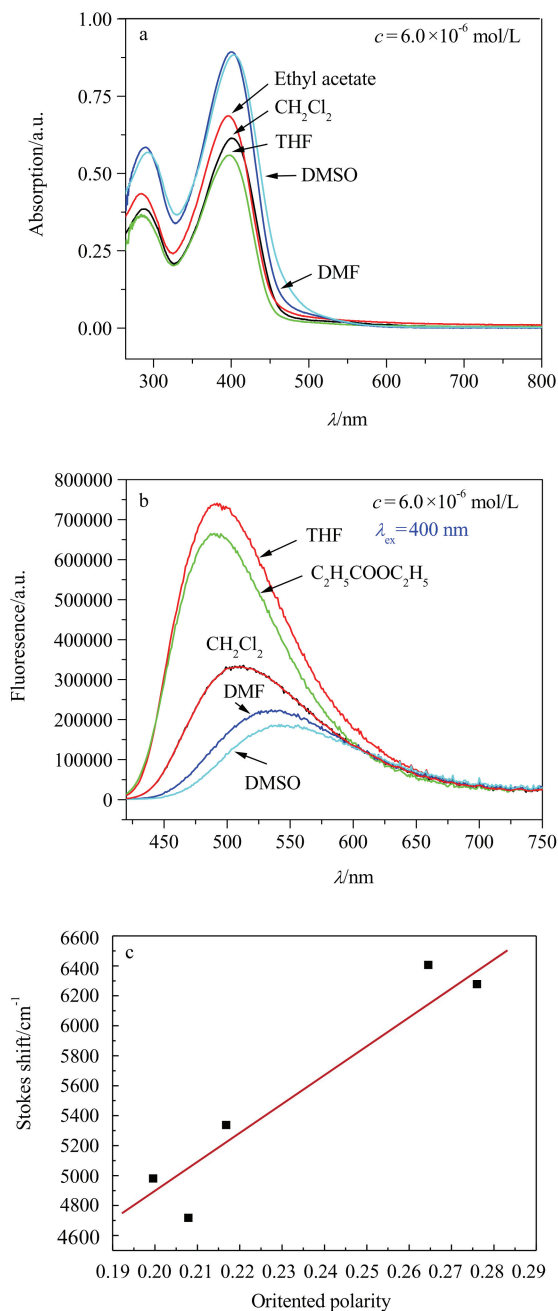


图2 (a)树枝分子 TPABPy 在不同溶剂中的紫外吸收光谱(浓度均为 6.0×10^{-6} mol/L); (b)树枝分子 TPABPy 在不同溶剂中的荧光光谱(浓度均为 6.0×10^{-6} mol/L); (c)化合物 TPABPy 的 Stoke's 位移和定向极化率 Δf 之间的关系

Figure 2 (a) UV-vis absorption spectra of dendrimer TPABPy in different solvents (all the concentrations are 6.0×10^{-6} mol/L); (b) Fluorescence spectra of dendrimer TPABPy in different solvents (all the concentrations are 6.0×10^{-6} mol/L); (c) Curve of Stoke's shift and oriented polarity Δf for TPABPy

THF, 乙酸乙酯, 二氯甲烷, DMF, DMSO 溶液中的最大发射波长分别为 490, 493, 510, 536, 543 nm. Stoke's 位移分别为 4717 (THF), 4969 (乙酸乙酯), 5330 (二氯甲烷), 6281 (DMF), 6398 (DMSO) cm^{-1} . 在稀溶液中树枝分子

和周围溶剂分子的色散力和静电相互作用导致在极性溶剂中 TPABPy 的 Stoke's 位移值较大. 表 1 中列出了化合物 TPABPy 的紫外吸收、荧光发射、量子产率、振子强度等光物理性质.

表1 化合物 TPABPy 的光物理性质

Table 1 Photophysical properties of the chromophores TPABPy in different solvents

Solvent	$\lambda_{\text{max}}^{\text{ems}} / \text{nm}$ [$\epsilon_{\text{max}} / (10^5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$]	f	$\lambda_{\text{max}}^{\text{ems}} / \text{nm}$ ($\nu_{\text{abs}} - \nu_{\text{em}} / \text{cm}^{-1}$)	Φ	τ / ns
Ethyl acetate	396 (1.14)	0.25	493 (4969)	0.27	1.77
THF	398 (0.93)	0.20	490 (4717)	0.87	1.29
CH_2Cl_2	401 (1.02)	0.22	510 (5330)	0.10	—
DMF	401 (1.49)	0.33	536 (6281)	0.72	—
DMSO	403 (1.47)	0.36	543 (6398)	0.09	—

溶剂极性对物质荧光光谱的影响可以用 Lippert 方程来描述^[20,21]:

$$\nu_{\text{abs}} - \nu_{\text{em}} = 2(\mu_{\text{e}} - \mu_{\text{g}})^2 \Delta f / (hca^3) + \text{const} \quad (1)$$

式中 h 为普朗克常数, c 为光速, ν_{abs} 与 ν_{em} 分别对应光谱的最大吸收和最大发射波数, $(\nu_{\text{abs}} - \nu_{\text{em}})$ 是斯托克斯 (Stoke's) 位移, μ_{e} 和 μ_{g} 分别是荧光物质的激发态和基态偶极距, a 为溶液中溶质分子的所占体积球的半径, Δf 为溶剂的定向极化率. 图 2(c) 为化合物 TPABPy 的 Stoke's 位移和定向极化率 Δf 之间的关系, 如图 2(c) 所示 TPABPy 在不同极性溶剂中的 Stoke's 位移相对于溶剂定向极化率呈现良好的线性依赖关系, 拟合率为 0.95, 用方程式(1)对数据点进行线性拟合, 可以得到包含 $(\mu_{\text{e}} - \mu_{\text{g}})$ 项的斜率.

图 3 为化合物 TPABPy 在 DMF 中的激发-发射-荧光强度三维光谱图. 在 200~475 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. 但采用不同波长激发时到达激发态的分子数目不同, 产生的荧光强度有所变化, 在 372 nm 波长激发时得到最强的荧光发射.

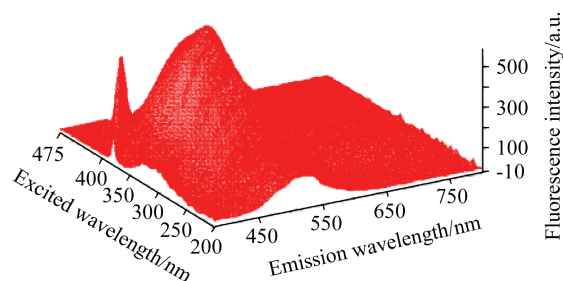


图3 TPABPy 在 DMF 中的激发-发射-荧光强度三维光谱图
Figure 3 Excitation-emission-fluorescence intensity 3D spectrum of TPABPy in DMF

测定了化合物 TPABPy 在不同溶剂中的荧光量子

产率 Φ 和荧光寿命 τ . 量子产率采用荧光参比法测定^[22,23], 参比标准物为硫酸-硫酸奎宁溶液 ($\Phi=0.55$). 在 THF, 乙酸乙酯, 二氯甲烷, DMF, DMSO 溶液中, TPABPy 的荧光量子产率分别为 0.87, 0.27, 0.10, 0.72, 0.09, 树枝分子 TPABPy 在 THF 溶液中有较高的荧光量子产率.

采用单光子计数法^[24]得到荧光衰减曲线, 然后采用反卷积法拟合得到寿命值, 溶液浓度均为 6×10^{-6} mol/L. 图 4 为树枝分子 TPABPy 在乙酸乙酯和四氢呋喃溶液中的荧光衰减曲线, 在乙酸乙酯溶液中的荧光寿命为 1.77 ns, 在四氢呋喃溶液中的荧光寿命为 1.29 ns. 荧光寿命是反应分子激发态的一个重要性质, 溶剂极性越大, 对荧光分子激发态稳定化作用越强, 故而在极性较大的乙酸乙酯中的荧光寿命较四氢呋喃更长.

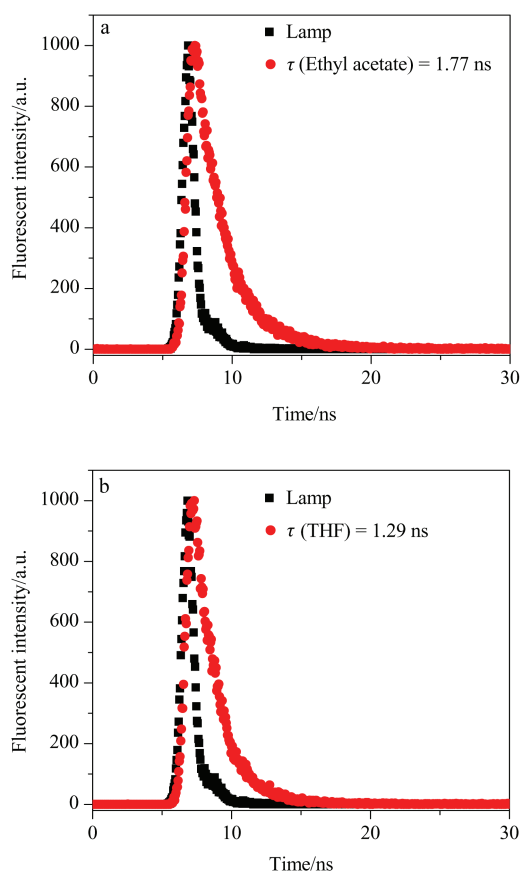


图 4 化合物 TPABPy 在乙酸乙酯(a)和 THF (b)中的荧光寿命衰减曲线

Figure 4 Fluorescence decay curves of TPABPy in ethyl acetate (a) and THF (b)

用循环伏安法^[25~27]测定了 TPABPy 的能带结构. 样品溶于二氯甲烷溶液中, 浓度为 0.001 mol/L, 选用的支持电解质四丁基高氯酸铵溶液浓度为 0.1 mol/L, 测量时采用三电极体系, 饱和甘汞电极为参比电极, 以二茂铁为内标. 与吸收光谱的边带法联用, 实验测定

TPABPy 的能带结构, 由循环伏安曲线的氧化启动电位计算 HOMO 能级为 -4.94 eV, 然后用吸收光谱的边带法 ($E_g=1240/\lambda_{\text{cut-off}}$) 计算得到禁带带隙 E_g 为 2.56 eV, 而 $\text{LUMO}=\text{HOMO}+E_g$, 计算得 LUMO 能级为 -2.38 eV.

在中心苯环的 1,2,4,5 位以共轭键连接若干芳香环, 三苯胺为内层重复单元, 吡啶为端基, 形成三维荧光树枝分子 TPABPy. 在前面的工作中我们小组分别研究了与 TPABPy 具有相同结构单元不同连接方式的偶极和多极分子 PPAB, TPPA, TPAB 的吸收及荧光性质, 结构式如图 5 所示. 图 6(a) 为 TPABPy, TPAB, TPPA 和 PPAB 在二氯甲烷溶液中归一化的紫外吸收光谱, 图 6(b) 为 TPABPy, TPAB, TPPA 和 PPAB 在二氯甲烷溶液中归一化的荧光光谱. 在二氯甲烷溶液中最大紫外吸收波长分别为 468 (PPAB), 480 (TPPA), 400 (TPAB), 401 (TPABPy) nm, 最大荧光发射波长分别为 495 (PPAB), 497 (TPPA), 493 (TPAB), 510 (TPABPy) nm. 所有分子的紫外吸收均为双峰结构, 树枝分子 TPABPy 和 TPAB 的最大紫外吸收峰位置基本一致, 较 PPAB, TPPA 蓝移了约 80 nm. 分子 TPAB, PPAB, TPPA 的荧光发射波长基本在 495 nm 附近, 树枝分子 TPABPy 的荧光发射波长却红移到了 510 nm. 随着共轭体系的扩展, 荧光发射峰红移. TPABPy 与 TPAB 均为 1,2,4,5-四取代苯衍生物, 两者的化学结构及共轭骨架接近, 因而紫外吸收光谱接近. 而 TPPA 和 PPAB 分别为三苯胺的三取代和三苯胺的一取代衍生物, 因而 TPPA 和 PPAB 的紫外吸收光谱接近. 对称型树枝分子 TPABPy 具有大共轭体系, 可其紫外吸收截止波长短, 光学窗口透明性好, 损耗小, 是优良的高阶非线性光学材料.

2.3 树枝分子的 pH 探针行为

配制样品浓度为 2.5×10^{-6} mol/L 的 DMF 溶液, 按 DMF/H₂O 体积比为 1:4 的比例移取样品溶液配制不同 pH 值的混合溶液 10 mL, 测定混合溶液的荧光发射性质. 图 7(a) 是 pH 在酸性范围内 1.86~6.71 的归一化的荧光发射光谱图, 图 7(b) 图是 pH 在碱性范围内 7.17~10.35 的归一化的荧光光谱图. 在酸性条件下, 荧光最大发射峰位置从 637 nm (pH=1.86) 往长波长方向逐渐红移至 668 nm (pH=6.71). 在碱性条件下, 荧光最大发射峰位置则从 670 nm (pH=7.17) 往短波长方向蓝移至 637 nm (pH=10.35).

图 8 是荧光强度随溶液 pH 值变化的关系图, 横坐标是溶液 pH 值, 在 pH 为 2.41 处荧光强度最大取为 F_{max} , 纵坐标为 F/F_{max} . 在酸性条件下, 荧光发射峰强度随 pH 值增大呈减小的趋势, 荧光强度在 pH 为 2.41 处最大, 在 pH 为 6.71 处最小. 在碱性条件下, 荧光强度随 pH 值增大呈增大的趋势, 在 pH 为 10.35 处荧光强度最大. 这

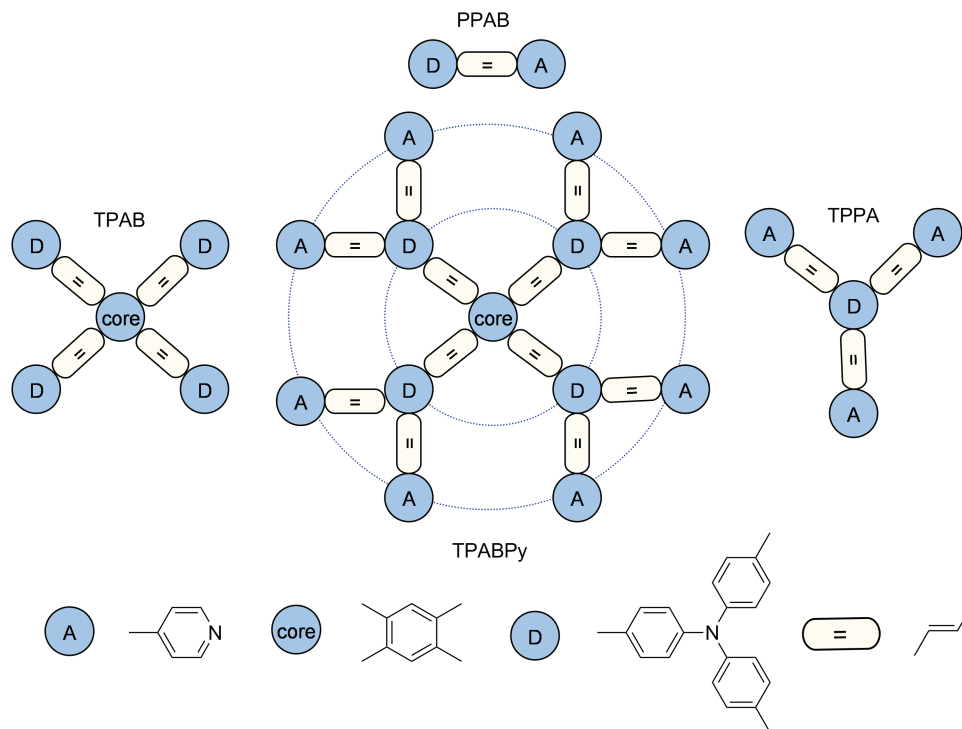


图5 化合物 TPABPy, TPAB, TPPA 及 PPAB 的结构图

Figure 5 Structures of chromophores TPABPy, TPAB, TPPA and PPAB

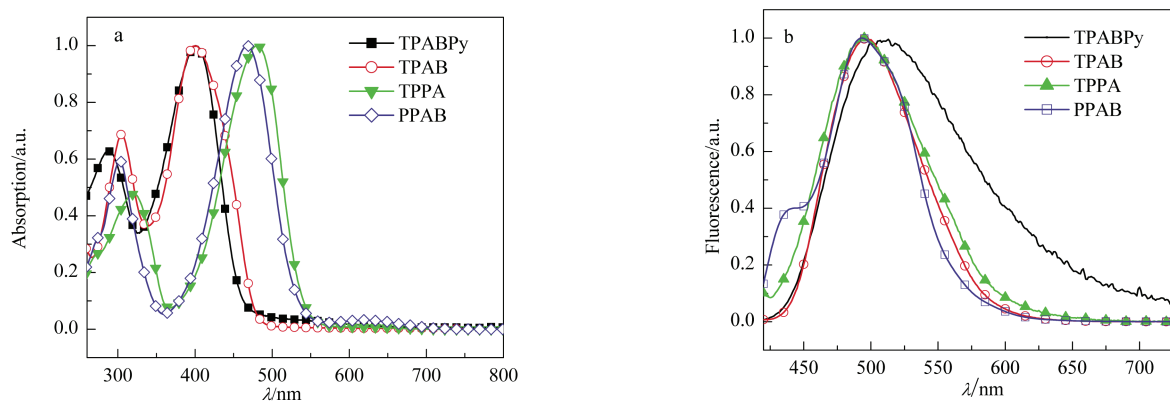


图6 TPABPy, TPAB, TPPA 和 PPAB 在二氯甲烷溶液中归一化的紫外吸收光谱(a)和荧光光谱(b)

Figure 6 Normalized UV-vis absorption spectra (a) and fluorescence spectra (b) of TPABPy, TPAB, TPPA and PPAB in dichloromethane solution

可能是由于树枝分子 TPABPy 端基为吡啶基团, 极容易在酸性条件下形成吡啶阳离子盐, 分子内推-拉电子结构之间的电荷转移增强。

3 结论

采用多位点 Heck 反应成功制备得到了一种新型的以吡啶为端基的八枝荧光树枝分子 1,2,4,5-四{4-[N,N-二(4-吡啶乙烯基)苯氨基]苯乙烯基}苯(TPABPy)。利用循环伏安法和吸收光谱边带法简单测算了树枝分子的

HOMO 能级与 LUMO 能级。研究了树枝分子在不同溶剂中的紫外吸收, 荧光发射、三维荧光光谱、荧光寿命、量子产率及溶剂效应。绘制了 Lippert 曲线, 讨论了 Stoke's 位移和溶剂定向极化率的关系。溶剂极性增大, 对激发态的稳定化作用增强, 因而荧光峰的位置随着溶剂的极性增加而向长波方向移动。研究了树枝分子的 DMF/H₂O 的混合溶液在不同 pH 值下的荧光发射性质, 在 pH 为 7.17 时荧光发射波长为最大值 670 nm, 在 pH 为 2.41 时荧光强度为最大。

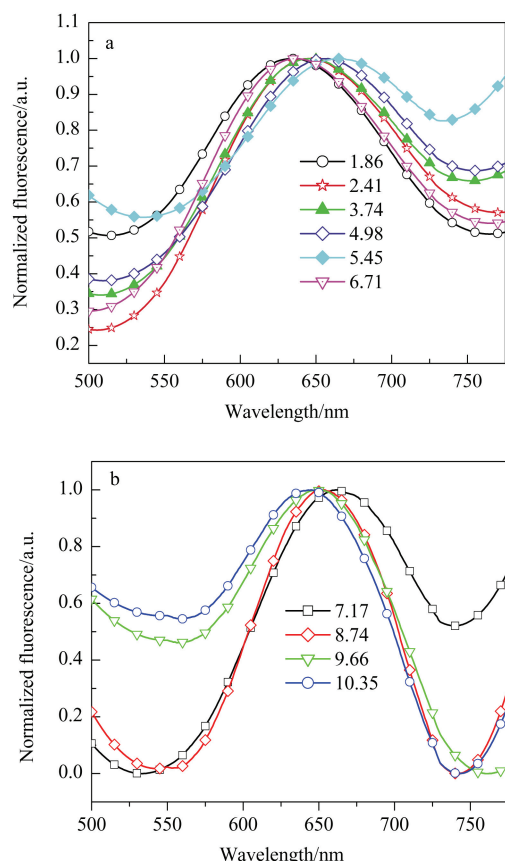


图7 树枝分子 TPABPy 在不同 pH 的荧光光谱

Figure 7 Fluorescence spectra of dendrimer TPABPy under different pH in DMF/water ($V:V=1:4$) solution
(a) pH=1.86~6.71; (b) pH=7.17~10.35

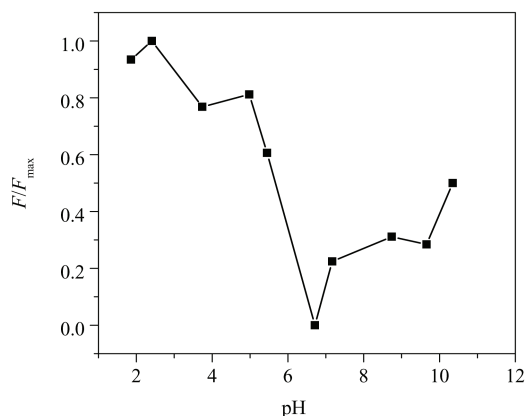


图8 树枝分子 TPABPy 的荧光强度与 pH 相关图

Figure 8 Fluorescence intensity of TPABPy versus pH in DMF/water ($V:V=1:4$) solution

References

[1] Zhou, M.-Y.; Wang, X.-M.; Jiang, W.-L.; Wang, D.-Q. *J. Funct.*

Mater. **2008**, 39, 1421 (in Chinese).

(周懋怡, 王筱梅, 蒋宛莉, 王德强, 功能材料, **2008**, 39, 1421.)

- [2] Albrecht, K.; Yamamoto, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 2244.
- [3] Cavaye, H.; Shaw, P. E.; Smith, A. R. G.; Burn, P. L.; Gentle, I. R.; James, M.; Lo, S.-C.; Meredith, P. *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 18366.
- [4] Li, Q.-Q.; Huang, J.; Zhong, A. S.; Zhong, C.; Peng, M.; Liu, J.; Pei, Z.-G.; Huang, Z.-L.; Qin, J.-G.; Li, Z. *J. Phys. Chem. B* **2011**, 115, 4281.
- [5] Jana, D.; Ghorai, B. K. *Tetrahedron Lett.* **2012**, 53, 197.
- [6] Li, H.-Y.; Zhang, X.-Q.; Chi, Z.-G.; Xu, B.-J.; Zhou, W.; Liu, S.-W.; Zhang, Y.; Xu, J.-R. *Org. Lett.* **2011**, 4, 557.
- [7] Jiang, Y.-H.; Wang, Y.-C.; Wang, B.; Yang, J.-B.; He, N.-N.; Qian, S.-X.; Hua, J.-L. *Chem. Asian J.* **2011**, 6, 157.
- [8] Lin, T.-C.; Huang, Y.-J.; Huang, B.-R.; Lee, Y.-H. *Tetrahedron Lett.* **2011**, 52, 6748.
- [9] Hrobarik, P.; Hrobarikova, V.; Sigmundova, I.; Zahradnik, P.; Fakis, M.; Polyzos, I.; Persephonis, P. *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 8725.
- [10] He, G.-S.; Tan, L.-S.; Zheng, Q.-D.; Paras, N. P. *Chem. Rev.* **2008**, 108, 1296.
- [11] Ogawa, K.; Kobuke, Y. *Org. Biomol. Chem.* **2009**, 7, 2241.
- [12] Droumaguet, C. L.; Mongin, O.; Werts, M. H. V.; Blanchard-Desce, M. *Chem. Commun.* **2005**, 2802.
- [13] Bhaskar, A.; Ramakrishna, G.; Lu, Z.-K.; Twieg, R.; Hales, J. M.; Hagan, D. J.; Stryland, E. V.; Goodson, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 11842.
- [14] Lin, T.-C.; Lin, W.-L.; Wang, C.-M.; Fu, C.-W. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 913.
- [15] Yan, Z.-Q.; Xu, B.; Dong, Y.-J.; Tian, W.-J.; Li, A.-W. *Dyes Pigm.* **2011**, 90, 270.
- [16] Ren, Y.; Xin, Q.; Tao, X.-T.; Wang, L.; Yu, X.-Q.; Yang, J.-X.; Jiang, M.-H. *Novel Chem. Phys. Lett.* **2005**, 414, 255.
- [17] Koeckelberghs, G.; Vangheluwe, M.; Picard, I.; Groof, L. D.; Verbiest, T.; Persoons, A.; Samyn, C. *Macromolecules* **2004**, 37, 8536.
- [18] Wang, H.-Y.; Chen, G.; Xu, X.-P.; Chen, H.; Ji, S.-J. *Dyes Pigm.* **2011**, 88, 359.
- [19] Grabowski, Z. R.; Rotkiewicz, K. *Chem. Rev.* **2003**, 103, 3899.
- [20] Krebs, F. C.; Spanggaard, H. *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 7189.
- [21] Srividya, N.; Ramamurthy, P.; Ramakrishnan, V. T. *Spectrochim. Acta A* **1997**, 53, 1751.
- [22] Xia, H.-J.; He, J.-Y.; Peng, P.; Zhou, Y.-H.; Li, Y.-W.; Tian, W.-J. *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48: 5878.
- [23] Lartia, R.; Allain, C.; Bordeau, G.; Schmidt, F.; Fiorini-Debuisschert, C.; Charra, F.; Teulade-Fichou, M.-P. *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 1732.
- [24] Wang, X.-M.; Jin, F.; Chen, Z.-G.; Liu, S.-Q.; Wang, X.-H.; Duan, X.-M.; Tao, X.-T.; Jiang, M.-H. *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 777.
- [25] Promarak, V.; Ichikawa, M.; Meunmart, D.; Sudyoadsuk, T.; Saengsuwana, S.; Keawin, T. *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 8951.
- [26] Li, X.-C.; Kim, Y.-S.; Kim, S.-H.; Jun, K.; Son, Y.-A. *Fibers Polym.* **2009**, 6, 740.
- [27] Li, K.-P.; Qu, J.-L.; Xu, B.; Zhou, Y.-H.; Liu, L.-J.; Peng, P.; Tian, W.-J. *New J. Chem.* **2009**, 33, 2122.

(Li, L.; Fan, Y.)