

双光子吸收材料二苯乙烯衍生物的合成及光谱性质

郭福全^{1,4}, 孙小捞¹, 熊飞¹, 郭斌², 梁浩³, 陈彪⁴, 张其锦⁴

1. 洛阳理工学院材料科学与工程系, 河南 洛阳 471023
2. 南京林业大学化学与材料系, 江苏 南京 210037
3. 惠州学院化学工程系, 广东 惠州 516007
4. 中国科学技术大学高分子科学与工程系, 安徽 合肥 230026

摘要 设计、合成并用红外光谱、¹H NMR、元素分析表征了三种用于双光子吸收材料的二苯乙烯衍生物, 4,4'-双(二苯氨基-反式-苯乙烯基)联苯(BPSBP), 4,4'-双(二乙氨基-反式-苯乙烯基)联苯(BESBP)和 4,4'-双(9-咔唑基-反式-苯乙烯基)联苯(BCSBP)。实验结果表明三者最强的单光子吸收出现在 350~400 nm 之间, 且单光子吸收和荧光光谱中表现出明显的溶剂化显色效应, 揭示了分子内对称电荷转移的本质, 双光子荧光光谱则揭示了单光子和双光子吸收具有相同的发射机理。利用双光子上转换荧光法测试发现, 三种双光子吸收材料在 800 nm 飞秒激光的激发下具有较大的吸收截面, 分别为 892, 617 和 483 GM, 这表明在双光子领域有潜在的应用价值。

关键词 二苯乙烯衍生物; 双光子吸收; 上转换荧光; 吸收截面

中图分类号: O482.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)09-2462-05

引言

在各种非线性吸收中, 双光子吸收尤其引人注目^[1,2]。双光子吸收是一种重要的三阶非线性效应, 是指在强光激发下, 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激发态的过程。双光子吸收的两个重要特点, 即长波吸收短波发射过程和跃迁几率与激发光强的二次方成正比, 使其在荧光成像和显微术、三维光信息存储和微加工、频率上转换激光、光限幅以及光动力学治疗等领域展示出良好的应用前景^[3-14]。

由于传统的紫外光引发剂和大多数激光染料的双光子吸收的吸收截面比较小, 双光子吸收材料显示出较低的光敏度限制了其应用前景, 因此设计和合成高吸收截面的双光子吸收材料是推动双光子应用的关键。通过对文献的总结和各有有机共轭基团对吸收峰位置贡献的估算, 我们设计如 Scheme 1 所示具有 D⁻D 分子构型的系列二苯乙烯衍生物, 其名称和缩写分别为: 4,4'-双(二苯氨基-反式-苯乙烯基)联苯(BPSBP), 4,4'-双(二乙氨基-反式-苯乙烯基)联苯(BESBP)

和 4,4'-双(9-咔唑基-反式-苯乙烯基)联苯(BCSBP)。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

4,4'-双(氯甲基)联苯(98%, 中宝云鹏化工有限公司), N,N'-二乙胺基苯甲醛(99%, 温州龙胜化工有限公司), N,N'-二苯胺基苯甲醛(自制), 4-(9-咔唑基)苯甲醛(自制), 氘代氯仿(G R, 北京化工厂), 金属钠(C R), 三苯基膦, 氯化钙, 氢氧化钠, 甲苯, 乙醇和二甲基甲酰胺(A. R., 上海化学试剂有限公司)。

¹H NMR 谱采用 DMX-300 核磁共振仪测定, 氘代氯仿(CDCl₃)为溶剂, 四甲基硅(TMS)为内标。红外光谱测定采用 KBr 压片法, 在 VECTOR-22 光谱仪收集。元素分析在 VARIO EL 上测试。

1.2 合成步骤

合成步骤见 Scheme 1。

1.2.1 4,4'-双(氯化三苯膦亚甲基)联苯

将 6.3 g (0.025 mol) 4,4'-双(氯甲基)联苯, 14.2 g (0.054 mol) 三苯膦和 50 mL 二甲基甲酰胺(DMF)放在 100

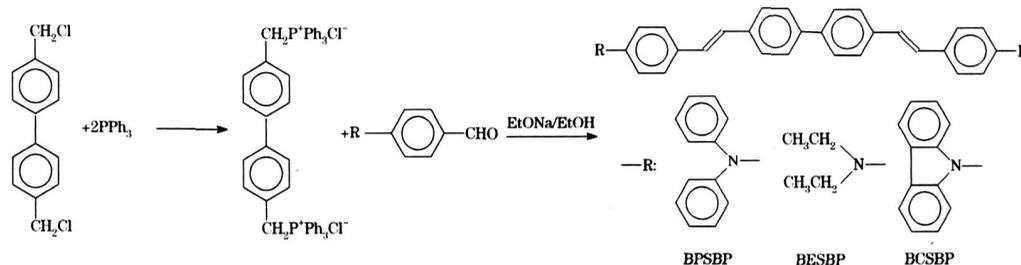
收稿日期: 2008-10-26, 修订日期: 2009-01-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(90201016), 河南省科技厅科技攻关项目(082102340026)和河南省教育厅自然科学基金项目(2008B430015, 2009B430009)资助

作者简介: 郭福全, 1975年生, 洛阳理工学院材料科学与工程系副教授 e-mail: fqgzl@ustc.edu

mL的圆底烧瓶中,用盛有CaCl₂的干燥管干燥,在磁力搅拌下回流4 h。冷却至室温,有大量白色固体析出。过滤出双季膦盐,用干苯洗涤三遍,在80℃真空干燥。再将固体用混

合溶剂(V乙酸乙酯:V石油醚=1:3)重结晶,得白色粉末固体10.9 g,产率85%。



Scheme 1 Synthesis of designed stilbene derivatives

1.2.2 4,4'-双(二苯氨基-反式-苯乙炔基)联苯(BPSBP)

依次加入50 mL无水乙醇,1.55 g(2 mmol)双季膦盐,1.23 g(4.5 mmol)N,N-二苯胺基苯甲醛在250 mL的圆底烧瓶中,并加入5 mL DMF助溶。在30 min内,滴加新配制的乙醇钠(5 mmol)的乙醇溶液40 mL。室温反应6 h后,停止反应并往反应液中加入60 mL蒸馏水,静置过夜。过滤黄色沉淀,并用60%的乙醇洗涤三遍,得到粗产物。柱色谱分离粗产物(洗脱剂甲苯),浓缩得到0.97 g产品,产率70%。m.p. (熔点)256。¹H NMR(CDCl₃, 300 MHz, ppm): 7.65和7.51(AA'XX', J=7.8 Hz, 8H), 7.33(m, 8H), 7.20(m, 4H), 7.12和6.77(AA'XX', J=8.1 Hz, 8H), 7.11(d, J=17.0 Hz, 2H), 6.90(d, J=17.0 Hz, 2H), 6.61(m, 8H)。元素分析(C₅₂H₄₀N₂),理论值为C, 90.14; H, 5.82; N, 4.04。实验值为C, 90.23; H, 5.78; N, 3.99。

1.2.3 4,4'-双(二乙氨基-反式-苯乙炔基)联苯(BESBP)

依次加入50 mL无水乙醇,1.55 g(2 mmol)双膦盐,0.80 g(4.5 mmol)N,N-二乙胺基苯甲醛在250 mL的圆底烧瓶中。其余过程同BPSBP的合成。柱色谱分离粗产物(洗脱剂V乙酸乙酯:V石油醚=1:5),浓缩得到0.75 g产品,产率75%。m.p. 241。¹H NMR(CDCl₃, 300 MHz, ppm): 7.59和7.53(AA'XX', J=8.6 Hz, 8H), 7.39和6.60(AA'XX', J=8.8 Hz, 8H), 7.08(d, J=16.2 Hz, 2H), 6.90(d, J=16.2 Hz, 2H), 3.28(m, 8H), 1.01(t, J=6.4 Hz, 12H)。元素分析(C₃₆H₄₀N₂),理论值:C, 86.35; H, 8.05; N, 5.59。实验值:C, 86.29; H, 8.18; N, 5.53。

1.2.4 4,4'-双(9-呋唑基-反式-苯乙炔基)联苯(BCSBP)

依次加入50 mL无水乙醇,1.55 g(2 mmol)双膦盐,1.22 g(4.5 mmol)4-(9-呋唑基)苯甲醛在250 mL的圆底烧瓶中。其余过程同BPSBP的合成。柱色谱分离粗产物(洗脱剂甲苯),浓缩得到0.96 g产品,产率70%。m.p. 280。¹H NMR(CDCl₃, 300 MHz, ppm): 8.12(m, 4H), 7.75(m, 4H), 7.69和7.55(AA'XX', J=7.9 Hz, 8H), 7.36(m, 8H), 7.23和6.67(AA'XX', J=8.5 Hz, 8H), 7.07(d, J=16.4 Hz, 2H), 6.91(d, J=16.4 Hz, 2H)。元素分析(C₅₂H₄₀N₂),理论值:C, 90.67; H, 5.27; N, 4.06。实验值:C, 90.36; H, 5.35; N, 4.29。

2 结果与讨论

2.1 单光子光谱性质

在低浓度时有机分子的单光子(线性)吸收谱反应其能级结构和基态的性质,测定二苯乙烯衍生物的线性吸收谱有助于确定单光子吸收带和双光子吸收带。研究了这三种双光子吸收材料在五种不同极性溶剂中的线性吸收和单光子荧光行为,所用的溶剂分别为环己烷(31.2 kcal·mol⁻¹),甲苯(33.9 kcal·mol⁻¹),四氢呋喃(37.4 kcal·mol⁻¹),三氯甲烷(39.1 kcal·mol⁻¹),二甲基甲酰胺(43.8 kcal·mol⁻¹),括号中的E_T(30)值是溶剂的极性参数,数值越大表示溶剂极性越强。

线性吸收光谱在UV-2401紫外-可见分光光度计(Shimadzu)上收集,测试过程中石英比色皿和溶剂的影响已扣除。单光子荧光光谱在RF5301pc荧光光度计(Shimadzu)上测试。所用溶剂均按常规方法精制,溶液浓度均为1×10⁻⁵ mol·L⁻¹。

图1所示是三种双光子吸收材料在五种不同极性溶剂中的线性吸收谱。从图中可以看出,三种双光子吸收材料的最强线性吸收出现在350 nm~400 nm之间,对应着跃迁允许的π-π*跃迁。而在500~800 nm之间三者都没有线性吸收,可以预测三种双光子吸收材料在800 nm处有较强的双光子吸收。

三种双光子吸收材料的吸收峰位置均随着溶剂极性的增大变化较小,反映分子在基态时的偶极距或极性较小,共面性较好,因此不容易受溶剂极性变化的影响。三者总体随着溶剂极性的增大吸收峰位置呈现微弱红移说明随着溶剂极性的增大,分子的基态与激发态之间的能隙在减小。对于BCSBP, BESBP到BPSBP,在同种溶剂中三者的吸收峰位置发生红移,反映了呋唑基、二乙胺基和二苯胺基在二苯乙烯衍生物的分子结构中给电子能力依次增强。

有机分子的单光子荧光光谱反映了分子基态S₀能级的宽度和第一单重激发态S₁的最低振动能级与基态的能级间隔。从图2的荧光光谱可以看出,随着溶剂极性的增大,荧光峰强度降低且峰位置发生明显红移。同时分子的荧光谱还反映了分子激发态的性质,荧光峰随溶剂极性的增大发生大

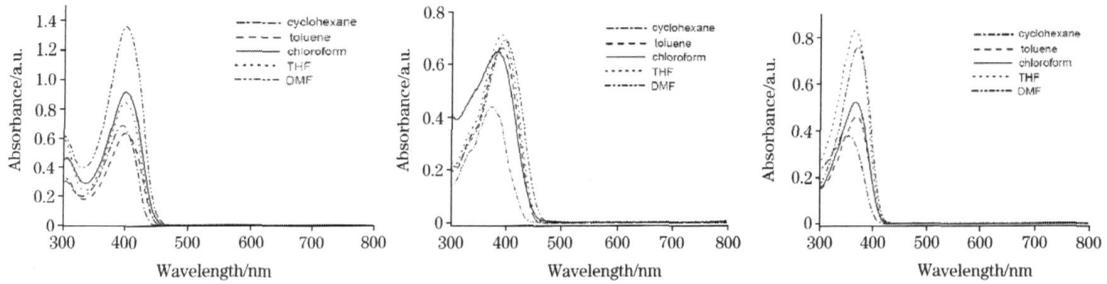


Fig. 1 Linear absorption spectra of BPSBP, BESBP and BCSBP in five solvents with different polarity (from top to bottom)

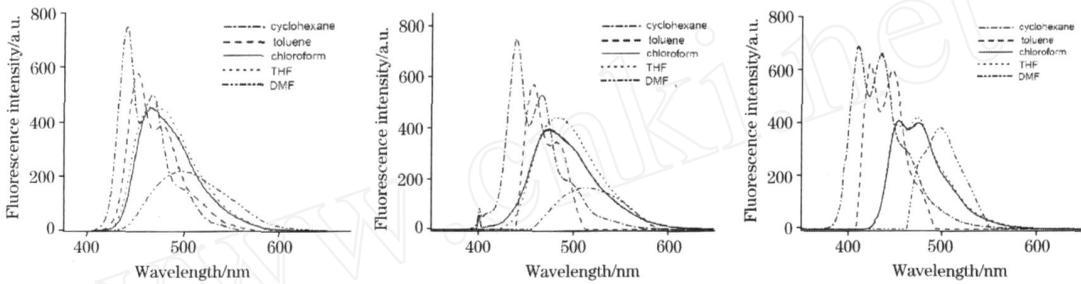


Fig. 2 One-photon fluorescence spectra of BPSBP, BESBP and BCSBP in five solvents with different polarity (from top to bottom)

的红移,这说明分子激发态的偶极矩或极性比分子基态要大的多,容易受溶剂极性变化的影响。

对于这种明显的溶剂化显色效应,用 Lippert 方程计算发现分子从基态到激发态的跃迁过程中有较大的偶极矩变化,揭示了分子内对称电荷转移的本质,并且这种电荷转移带有 TICT (twisted intramolecular charge transfer) 的性质,有利于电荷在共轭体系中的离域,从而提高分子的三阶非线性吸收(比如双光子吸收)的能力^[15]。

2.2 双光子光谱性质

双光子荧光光谱和双光子吸收截面在飞秒激光系统上测试,该激光器输出激光的脉宽为 80 fs,稳定输出功率 > 450 mW,激光中心波长 800 nm^[16]。测试时用一焦距 15 cm 的透镜将钛蓝宝石脉冲激光器发出的飞秒激光聚焦到石英样品池中,上转换荧光从侧面垂直于激发光方向滤光后经过两个准直透镜被光谱仪 USB2000-FL G (Ocean Optics) 收集,光谱仪出来的信号传输到计算机经数据处理后可以获得双光子荧光

信号强度。脉冲能量用能量计探测 (EPM2000, Molectron)。所用溶液浓度均为 $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,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。

双光子吸收截面的测量采用双光子诱导的上转换荧光法^[17,18],选择罗丹明 B 作为标准样品,溶剂为甲醇。在 800 nm 处罗丹明 B 的双光子吸收截面和荧光量子产率为 150 GM 和 0.7^[19,20]。针对 800 nm 的飞秒激光光源,BPSBP, BESBP 和 BCSBP 的双光子吸收截面测量结果分别为 892, 617 和 483 GM。由于分子内对称电荷转移伴随着分子从基态到激发态的跃迁过程中有较大的偶极矩变化,这种强的电荷离域性质表现在三种双光子吸收材料具有较大的吸收截面。

图 3 是三种双光子吸收材料的归一化的双光子荧光与单光子荧光的荧光谱的对比,其中实线代表单光子荧光谱,虚线代表双光子荧光谱。从图中可以看出对于三种双光子吸收材料其单光子和双光子荧光谱具有相似的峰形和位置,尽管

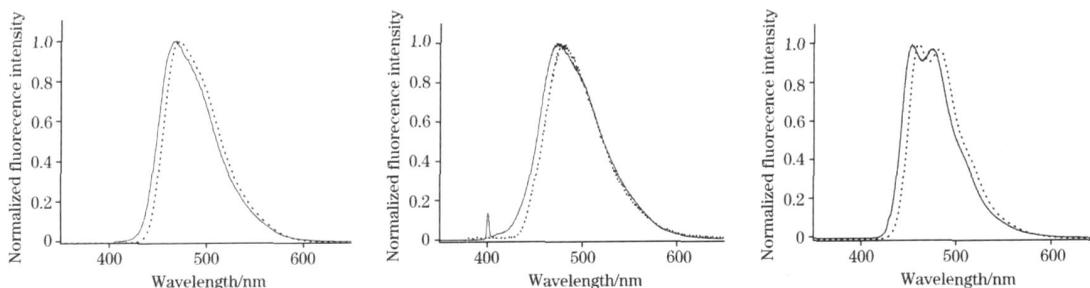


Fig. 3 Normalized two-photon (dotted line) and one-photon (solid line) fluorescence spectra of BPSBP, BESBP and BCSBP (from top to bottom)

二者在受激跃迁时的激发过程和选择定则不同,但都经历了内转换和振动弛豫到达第一电子激发单态的最低振动能级,从而辐射出相同能量的荧光。图中同时显示双光子荧光光谱峰位相对于单光子荧光光谱峰位都有少许的红移,这是溶液的再吸收效应造成的。

若荧光的产生源于介质的双光子吸收,则荧光强度与激发光强之间的依赖关系为平方关系。根据它们之间的偏离程度,可以确定其它非线性过程在实验中的影响,从而进一步减小激发光强,以避免这些效应在实验中对测量双光子吸收

产生影响。

图4反映了荧光强度(I_{em})对激发光强(I_{ex})的对数关系,三种双光子吸收材料BPSBP, BESBP和BCSBP的实验数据点通过线性拟合得到的斜率分别为: 1.95 ± 0.16 , 1.97 ± 0.20 和 1.99 ± 0.21 。荧光强度与激发光强之间的二次方关系表明该过程中的荧光发射是由双光子吸收引起的。

3 结 论

本文在对双光子吸收材料充分文献调研的基础上,设计、合成并表征了系列二苯乙烯衍生物BPSBP, BESBP和BCSBP。单光子吸收和荧光光谱中表现出明显的溶剂效应,揭示了分子内对称电荷转移的本质。双光子荧光光谱揭示单光子和双光子吸收尽管在受激跃迁时的激发过程和选择定则不同,但发射具有相同的机理。荧光强度与激发光强之间的二次方关系表明该过程中的荧光发射是由双光子吸收引起的。双光子吸收截面的测量采用双光子诱导的上转换荧光法,实验发现三种双光子吸收材料具有较大的吸收截面,BPSBP, BESBP和BCSBP的双光子吸收截面测量结果分别为892, 617和483 GM。对于对称的共轭体系而言,分子结构的共面性,共轭体系的电子离域性和强的推电子端基有利于双光子吸收截面的提高,这意味着它们在双光子领域有潜在的应用价值。

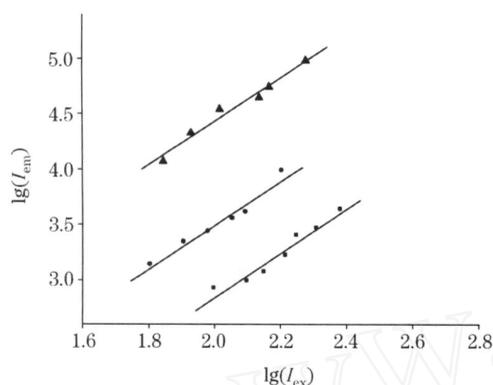


Fig 4 Quadratic dependence of two-photon fluorescence signals on incident intensities of BPSBP, BESBP and BCSBP (from top to bottom)

参 考 文 献

- [1] Goppert-Mayer M. Ann. Phys. (Berlin), 1931, 401(3): 273.
- [2] Kaiser W, Garrett C G B. Phys. Rev. Lett., 1961, 7(6): 229.
- [3] Wang Duoyuan, Zhan Chuanlang, Chen Yu, et al. Chem. Phys. Lett., 2003, 369: 621.
- [4] Balaji J, Desai R, Maiti S. Microscopy Res. Tech., 2004, 63: 67.
- [5] Ventelon L, Charier S, Moreaux L, et al. Angew. Chem. Int. Ed., 2001, 40: 2098.
- [6] Sun Hongbo, Takada Kenji, Kawata Satoshi. Appl. Phys. Lett., 2001, 79(34): 3173.
- [7] Guo Rui, Xiao Shizhou, Zhai Xiaomin, et al. Opt. Express, 2006, 14(2): 810.
- [8] Tian Yupeng, Li Lin, Zhang Juzhou, et al. J. Mater. Chem., 2007, 17(34): 3646.
- [9] HUANG Zurfang, CHEN Rong, LI Yong-zeng, et al (黄祖芳, 陈荣, 李永增, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2008, 28(11): 2636.
- [10] Xing Jinfeng, Chen Weiqiang, Gu Jie, et al. J. Mater. Chem., 2007, 17(34): 1433.
- [11] Dong Xianzi, Zhao Zhensheng, Duan Xuanming. Appl. Phys. Lett., 2008, 92: 091113.
- [12] Chen Qidai, Wu Dong, Niu Ligang, et al. Appl. Phys. Lett., 2007, 91, 171105.
- [13] ZHOU Ming, LIU Li-peng, DAI Qi-xun, et al (周明, 刘立鹏, 戴起勋, 等). Chin. J. Lasers (中国激光), 2005, 32(10): 1342.
- [14] Ren Yan, Yu Xiaoqiang, Zhang Dongju, et al. J. Mater. Chem., 2002, 12: 3431.
- [15] Guo Fuquan, Sun Xiaolao, Liang Hao, et al. Chin. J. Chem. Phys., 2008, 21(3): 227.
- [16] Jiang Zhongwei, Zhou Yongjun, Yuan Dajun, et al. Chin. Phys. Lett., 2003, 20(12): 2126.
- [17] Chen Z, Kaplan D L, Yang K, et al. Appl. Opt., 1997, 36: 1655.
- [18] Xu C, Webb W W, J. Opt. Soc. Am. B, 1996, 13: 481.
- [19] Derras J N, Crosby G A. J. Chem. Phys., 1971, 55: 991.
- [20] Albota M A, Xu C, Webb W W. Appl. Opt., 1998, 37: 7352.

Synthesis and Spectral Properties of Stilbene Derivatives as Two-Photon Absorption Materials

GUO Fu-quan^{1,4}, SUN Xiao-lao¹, XIONG Fei¹, GUO Bin², LIANG Hao³, CHEN Biao⁴, ZHANG Qi-jin⁴

1. Department of Materials Science and Engineering, Luoyang Institute of Science and Technology, Luoyang 471023, China

2. Department of Chemistry and Materials, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China

3. Department of Chemical Engineering, Huizhou University, Huizhou 516007, China

4. Department of Polymer Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

Abstract Three stilbene derivatives with good coplanarity and enhanced charge delocalization in the conjugated molecular system, 4,4-bis(diphenylamino-trans-styryl) biphenyl (BPSBP), 4,4-bis(diethylamino-trans-styryl) biphenyl (BESBP) and 4,4-bis(9-carbazyl-trans-styryl)-biphenyl (BCSBP), were designed, synthesized and characterized by infra-red spectroscopy, hydrogen nuclear magnetic resonance and elemental analysis. Experimental results reveal that the strongest one-photon absorption peaks appear between 350 and 400 nm, which is the energy region of two near infrared photons. The obvious solvatochromism was observed in five different polar solvents and the corresponding one-photon absorption and fluorescence emission spectra validate the character of intramolecular symmetric charge transfer. Two-photon fluorescence spectra show that both one- and two-photon processes share the same emission mechanism although they have different excitation processes and selection rules. The quadratic dependence of fluorescence intensity on excitation intensity indicates a real two-photon absorption process. The two-photon absorption cross section was measured *via* two-photon induced upconversion fluorescence method. The large values of two-photon absorption cross section, 892 GM, 617 GM and 483 GM for BPSBP, BESBP and BCSBP respectively, were obtained at 800 nm wavelength from a femtosecond laser source, which means potential applications in two-photon absorption fields.

Keywords Stilbene derivatives; Two-photon absorption; Upconversion fluorescence; Cross-section

(Received Oct. 26, 2008; accepted Jan. 28, 2009)