

文章编号: 0253-2239(2008)05-0927-05

新型三腈基呋喃衍生物光谱特性的研究

韩莉坤 蒋亚东 李伟 郝鹏 李晨 李元勋

(电子科技大学电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 四川 成都 610054)

摘要 通过两步反应合成了一种带有新型电子给体的 D- π -A 型三腈基呋喃衍生物(DCDHF-2-V), 并采用旋涂法制备出与聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)共混均匀的聚合物薄膜。采用 UV1700 紫外可见分光光度计和 F-4500 荧光分光光度计研究了该化合物在不同极性溶剂以及薄膜状态下的吸收光谱和荧光光谱特性。结果表明, 在薄膜状态下化合物的吸收峰有一定蓝移, 吸收带变宽。随溶液极性的增加, 荧光光谱的最大峰值波长逐渐红移, 分子的荧光量子产率以及斯托克斯位移也有较大变化。据此计算出 DCDHF-2-V 分子激发态与基态偶极矩之差为 $35.68 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$, 并根据双能级模型确定了分子的二阶非线性极化率 β 随波长的变化情况, 当激光基频波长为 1064 nm 时, β 为 $3323.4 \times 10^{-40} \text{ m}^4/\text{V}$ 。

关键词 光学材料; 荧光光谱; 吸收光谱; 量子产率; 斯托克斯位移; 二阶极化率

中图分类号 O644 文献标识码 A

Study on Spectral Properties of a New Tricyanofuran Derivative

Han Likun Jiang Yadong Li Wei Hao Peng Li Chen Li Yuanxun

(State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu, Sichuan 610054, China)

Abstract A new D- π -A type of tricyanofuran derivative (DCDHF-2-V) with a novel electron donor was synthesized. The heterocyclic compound-in-poly (methmethacrylate) (PMMA) film was then fabricated by means of the spin-coating method, and its photophysical properties in the solutions and thin film were investigated by UV-vis absorption spectra and fluorescence emission spectra. The results show that compared with the absorption spectrum of the compound in solution, the absorption maximum of the film is shifted to some extent, and the absorption band becomes broader. It is found that the maximum peak wavelength of fluorescence spectra, fluorescence quantum yield, and Stocks shift change along with the variation of the polarity of solvent. Moreover, the difference in the dipole moment between the ground and excited states was obtained to be $35.68 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$. And the second-order polarizability value of DCDHF-2-V was estimated based on the quantum-mechanical two-level model and its calculated value was $3323.4 \times 10^{-40} \text{ m}^4/\text{V}$ at the wavelength of 1064 nm.

Key words optical materials; fluorescence spectrum; absorption spectrum; quantum yield; Stocks shift; second-order polarizability

1 引言

有机光电功能材料因其良好的光学品质和可裁剪性, 引起了人们的广泛关注。其中, 具有 D- π -A 共轭结构的分子内电荷转移化合物, 在光激发下往往具有较大的荧光发射能力和良好的光学非线性, 可广泛用于电致发光、光折变以及激光染料等领域^[1,2]。

有机分子对外场的响应主要是由于 π 电子云的

极化, 因此选择合适的电子给受体和共轭桥进行组装, 可以优化分子的品质。本文在文献[3, 4]的基础上, 通过简单高效的两步反应, 合成了一种具有 D- π -A 结构的新型荧光化合物: 三腈基呋喃衍生物(DCDHF-2-V)。并利用紫外可见吸收光谱和荧光发射光谱法, 研究了它在不同介质中的光谱特性以及溶剂效应的影响。

收稿日期: 2007-06-27; 收到修改稿日期: 2007-10-25

基金项目: 国家杰出青年基金(60425101)资助课题。

作者简介: 韩莉坤(1979-), 女, 河北人, 博士研究生, 主要从事有机非线性光学材料方面的研究。

E-mail: hanlikun@uestc.edu.cn

导师简介: 蒋亚东(1964-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 长江学者, 主要从事电子化合物及器件、敏感材料及传感器等方面的研究。E-mail: jiangyd@uestc.edu.cn

2 实验部分

2.1 试剂和仪器

3-羟基-3-甲基-2-丁酮, 丙二腈, *N,N*-二乙基对苯甲醛, 无水吡咯, 聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA), 罗丹明 B 均购自 Alfa Aesar 公司。所用溶剂无水乙醇、四氢呋喃 (THF)、丙酮 (Acetone)、氯仿、二氧六环 (Dioxane)、*N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF) 均为市售分析纯试剂, 使用前经严格干燥处理。

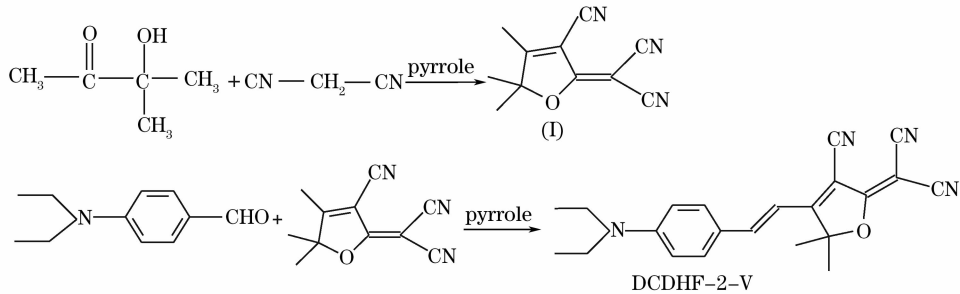


图 1 DCDHF-2-V 的合成路线

Fig. 1 Synthesis of DCDHF-2-V

将得到的粗产物用 1:1 (体积比) 的甲醇和二氯甲烷重结晶, 真空干燥得到绿色晶体 (DCDHF-2-V)。产物经核磁共振谱及元素分析表征, 结果如下, $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ : 1.25 (t, 6H), 1.74 (s, 6H), 3.49 (q, 4H), 6.70 (q, 2H), 7.53 (d, 2H), 7.60 (d, 2H). Anal. Calcd for $(\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O})$: C, 73.74; H, 6.15; N, 15.64. Found: C, 73.54; H, 6.15; N, 15.42。

2.3 样品制备

称取一定量的固体产物, 选取极性不同的四氢呋喃、丙酮、氯仿、二氧六环和 *N,N*-二甲基甲酰胺等五种溶剂, 分别配制成质量浓度为 $1 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^3$ 的溶液, 并用相同质量浓度的罗丹明 B 的乙醇溶液作为测量荧光量子产率的标准溶液。

将 DCDHF-2-V 与 PMMA 按一定比例混合, 溶于 1,2-二氯乙烷中, 充分搅拌混合, 用 $0.22 \mu\text{m}$ 的针筒过滤器去除不溶杂质, 然后采用旋涂方式成膜在洁净的石英基片上, 形成一层聚合物薄膜。然后在 70°C 下干燥 8 h, 充分去除膜内的溶剂。

3 结果与讨论

3.1 溶液与薄膜的吸收光谱

D- π -A 型结构的有机共轭分子在紫外可见光波段存在强烈的吸收, 这是由于分子内的 π - π^* 跃迁和 n - π^* 跃迁所造成^[5]。图 2 为化合物 DCDHF-2-V 在氯仿溶液及薄膜状态下的吸收光谱。溶液的最大吸收峰在 588 nm 处 ($\epsilon = 8.68 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$),

样品的吸收光谱采用岛津 UV1700 紫外可见分光光度计测定, 荧光光谱由日立 F-4500 荧光分光光度计测得。

2.2 材料合成及表征

以 3-羟基-3-甲基-2-丁酮和丙二腈为原料, 合成电子给体 (I), 再与 *N,N*-二乙基对苯甲醛进行羟醛缩合反应, 得到产物 DCDHF-2-V, 其合成路线如图 1 所示。

是由于分子中的苯环、多烯链、氧杂环组成的共轭体系 π 电子跃迁产生的。与溶液相比, 薄膜的吸收峰蓝移了大约 30 nm, 且峰形有所变化, 吸收带变得更宽。原因可能是由于在薄膜状态下, DCDHF-2-V 分子的聚集状态发生了变化, 进而改变偶极分子间的空间效应、电子效应和分子取向, 这些因素都将影响 π - π^* 跃迁的能量^[6~8]。同一种分子在不同的介质中显示出不同的吸收光谱, 说明分子的电子状态对环境比较敏感。

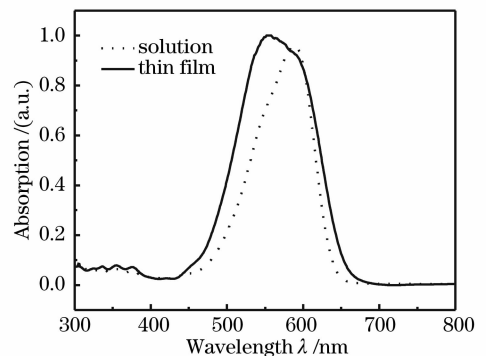


图 2 DCDHF-2-V 在氯仿溶液中和薄膜状态下的吸收光谱

Fig. 2 Absorption spectra of DCDHF-2-V in the chloroform solution and the polymer film

3.2 荧光发射光谱和溶致变色效应

图 3 给出了化合物 DCDHF-2-V 在二氧六环、氯仿、四氢呋喃、丙酮和 *N,N*-二甲基甲酰胺五种溶液中的荧光发射光谱, 激发波长为 550 nm。随溶剂

极性的增大,发射带大幅度红移,即溶致变色现象非常明显,说明溶剂与溶质分子之间在激发态时有增强的溶剂化作用,反映了分子在激发态时的偶极矩大于基态。

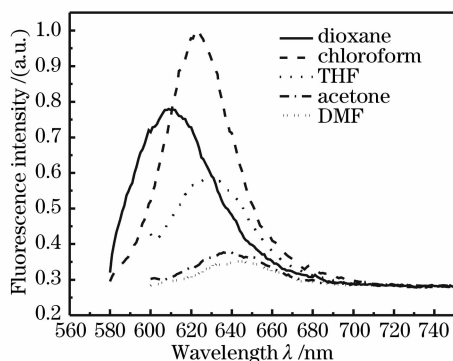


图 3 DCDHF-2-V 在不同溶剂中的荧光发射光谱

Fig. 3 Fluorescence of DCDHF-2-V in different solvents ($c=1.0 \times 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)

表 1 给出了 DCDHF-2-V 在不同溶剂中的光谱

数据及溶剂的 Lippert 取向极化率 Δf ^[9,10] :

表 1 不同溶剂中的溶剂参量、最大发射波长(λ_{max}^f)以及量子产率(Φ_f)

Table 1 Solvent parameters, maximum emission wavelengths and fluorescence quantum yields of DCDHF-2-V in different solvents

Solvent	ϵ	n	Δf	$\lambda_{\text{max}}^f/\text{nm}$	Φ_f
Dioxane	2.22	1.4224	0.0213	611	0.065
Chloroform	4.81	1.4467	0.1479	622	0.113
THF	7.58	1.4073	0.2095	627	0.057
Acetone	20.7	1.3588	0.2843	635	0.024
DMF	38.3	1.4269	0.2764	643	0.027

以罗丹明 B 的乙醇溶液($c=1.0 \times 10^{-6} \text{ g}/\text{cm}^3$, $\Phi_f=0.97$ ^[11])为参比,测量了化合物溶液态的荧光量子产率(列于表 1 并以图 5 形式绘出)。从图 5 可以看出,DCDHF-2-V 在氯仿溶液中具有最强的荧光强度以及量子产率。在强极性溶剂(THF、丙酮

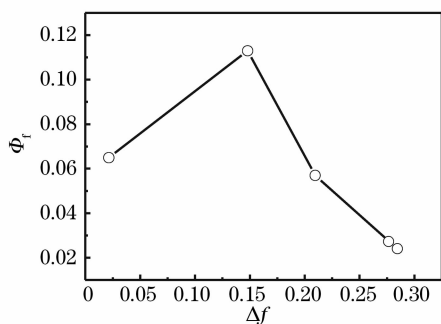


图 5 化合物 DCDHF-2-V 在不同极性溶剂中的荧光量子产率

Fig. 5 Fluorescence quantum yields of DCDHF-2-V in solvents with different polarities

$$\Delta f = \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}, \quad (1)$$

式中 ϵ 为溶剂的介电常量, n 为折射率。将不同溶液中光谱峰值波数对 Δf 作图(图 4)。由图 4 可知,化合物的发光峰值波数与取向极化率间存在线性关系。

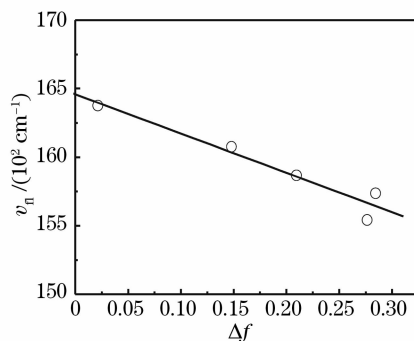


图 4 DCDHF-2-V 在不同溶剂中发光峰值波数与溶剂取向极化率的关系

Fig. 4 Fluorescence maximum of DCDHF-2-V against the solvent orientation polarizability Δf in different solvents

和 DMF)中,虽然它们具有较强的线性吸收,但荧光强度相对二氧六环和氯仿较弱。这是由于 DCDHF-2-V 分子中有可旋转的单键,此类化合物的光谱现象可用扭曲的分子内电荷转移模型(TICT)^[12]来解释。根据 TICT 模型,分子吸收光子后从基态跃迁到激发态,发生强烈的分子内电荷转移并伴随分子构型的变化和共轭平面的扭曲,从而形成 TICT 态。由于 TICT 态的极性较大,在强极性溶剂中溶剂化作用显著,能量降低比荧光发射态要多,更容易发生跃迁,使能量更多的以非辐射形式耗散,导致荧光猝灭^[9,13~15],因此在强极性溶剂中具有强吸收和弱荧光。而在弱极性溶剂二氧六环中,DCDHF-2-V 分子的溶解性较差,不能完全以分子状态溶解在溶剂中,有部分形成分子聚集体,因此吸收和荧光也都较弱。

2.3 Lippert 曲线与分子的二阶极化率 β

为了进一步了解溶剂效应对化合物 DCDHF-2-V

性质的影响,测定了在不同溶剂中的斯托克斯(Stocks)位移(表2)。斯托克斯位移是吸收和发射之间的能量不同所引起的,大的斯托克斯位移是激发态相对于基态电荷分布不同的一种属性^[16]。将得到的斯托克斯位移作为取向极化率的函数,Lippert方程近似的反映了这种关系^[17]:

$$\Delta v_{\text{St}} = \nu_a - \nu_f = \frac{2\Delta\mu_{\text{eg}}^2}{hca^3} \Delta f + \text{constant}, \quad (2)$$

式中 Δv_{St} 为斯托克斯位移(以 cm^{-1} 为单位), $\Delta\mu_{\text{eg}} = \mu_e - \mu_g$ 为分子激发态与基态偶极矩之差, a 为分子

表2 DCDHF-2-V 在不同溶剂中的光谱数据及二阶非线性极化率

Table 2 Spectral parameters and second order nonlinear polarizability of DCDHF-2-V in different solvents

Solvent	$\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}/\text{nm}$	$\epsilon_{\text{max}}/[10^4 \text{ L}/(\text{cm} \cdot \text{mol})]$	$\Delta v_{1/2}/\text{cm}^{-1}$	$\Delta v_{\text{St}}/\text{cm}^{-1}$	f	$\beta_{1064 \text{ nm}}/(\text{m}^4/\text{V})$
Chloroform	588	8.683	2457	930	0.9811	
THF	574	7.443	3106	1472	0.8409	
Acetone	578	11.554	2992	1563	1.3054	3323.4×10^{-40}
DMF	591	12.759	2797	1378	1.4416	

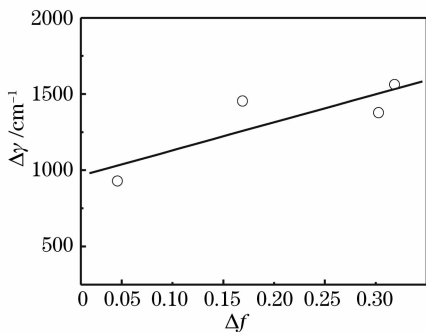


图6 化合物 DCDHF-2-V 的斯托克斯位移 Δv 与取向极化率 Δf 的关系

Fig. 6 Stocks shift Δv of DCDHF-2-V against the solvent orientation polarizability Δf

在此基础上,根据量子化学的双能级模型^[18, 19],可以计算分子的二阶极化率 β ,这是二阶非线性光学材料设计和筛选优化中的一个重要指标:

$$\beta = \frac{3e^2 \hbar^2}{2m} \frac{W}{[W^2 - (2\hbar\omega)^2][W^2 - (\hbar\omega)^2]} \times f \Delta\mu_{\text{eg}}, \quad (4)$$

式中 e 和 m 分别为电子电荷和质量, $\hbar = h/2\pi$, h 为普朗克常量, ω 为所用激光频率, $W = \hbar\omega_{\text{eg}}$ 为基态到激发态的跃迁能量, f 为跃迁振子强度,它与吸收光谱的积分强度有如下关系^[20]:

$$f = 4.32 \times 10^{-9} \int \epsilon(\omega) d\omega \approx 4.32 \times 10^{-9} \times 1.0645 \epsilon_{\text{max}} \Delta v_{1/2}, \quad (5)$$

而 ϵ_{max} 为最大吸收峰处的摩尔吸光系数, $\Delta v_{1/2}$ 为吸收峰的半峰全宽(波数)。

的等效球半径, h 为普朗克常量, c 为光速。在 Lippert 方程适用的情况下, Δv 与 Δf 近似呈直线关系,由直线的斜率 k 可得到分子偶极矩的增量 $\Delta\mu_{\text{eg}}$:

$$\Delta\mu_{\text{eg}}^2 = \frac{1}{2} hca^3 k, \quad (3)$$

图6是基于表2数据获得的 Δv_{St} 与 Δf 关系图,经线性拟合,直线斜率 $k = 3663 \text{ cm}^{-1}$,根据(3)式可得到分子激发态与基态偶极矩之差为 $\Delta\mu_{\text{eg}} = 35.68 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$ 。

由(2)式、(3)式、(5)式计算得到斯托克斯位移、 $\Delta\mu_{\text{eg}}$ 及 f ,再根据(4)式,可计算 DCDHF-2-V 分子的二阶极化率随波长的变化情况,如图7所示。当激光基频波长为 1064 nm 时,分子的二阶极化率 $\beta = 3323.4 \times 10^{-40} \text{ m}^4/\text{V}$ 。采用类似方法可计算常用的二阶非线性光学分子 DR1 1064 nm 处的二阶极化率, $\beta = 1623 \times 10^{-40} \text{ m}^4/\text{V}$ ^[21]。与 DR1 相比,DCDHF-2-V 分子具有更高的二阶极化率。采用量子力学双能级模型来计算分子的二阶极化率是一种半定量方法,计算结果与实际测量值有一定差距,但是从数量级以及不同化合物的相对比较趋势来看,还是具有很好参考价值的。

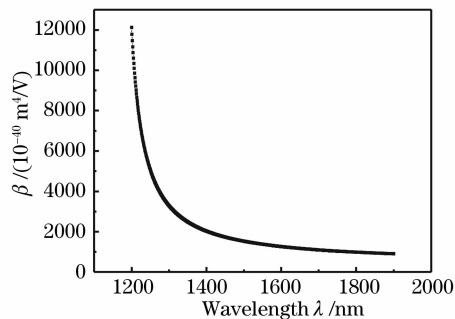


图7 DCDHF-2-V 分子的二阶极化率随波长的变化
Fig. 7 Second-order polarizabilities of DCDHF-2-V against the wavelength

3 结 论

通过简单高效的两步反应合成了一种具有新型电子给体的 D- π -A 结构化合物 DCDHF-2-V,研究

了该化合物在不同极性溶剂中以及薄膜状态下的吸收光谱和荧光光谱特性。结果表明,与溶液吸收光谱相比,薄膜的吸收峰蓝移了大约 30 nm,吸收带变得更宽,可能是由于分子的聚集状态发生了改变。DCDHF-2-V 分子在二氧六环、氯仿、四氢呔喃、丙酮和 N,N-二甲基甲酰胺等五种溶剂中的荧光光谱的最大吸收峰随溶剂极性增大而逐渐红移,溶液量子产率及斯托克斯位移也发生了变化。根据量子化学的双能级模型,计算了 DCDHF-2-V 分子在一定波长下的二阶极化率。与目前常用的二阶非线性光学分子 DR1 相比,DCDHF-2-V 分子具有更高的二阶极化率,可作为一种新型的非线性光学生色团,用于集成光学器件的制作。

参 考 文 献

- 1 S. L. Bondarev, V. N. Knyukshto, S. A. Tikhomirov *et al.*. Photophysical and second-order nonlinear properties of push-pull fluorinated 4-(dicyanomethylene)-pyranes [C]. *Proc. SPIE*, 2002, **4751**: 316~325
- 2 Wu Shikang. The problem on photophysics and photochemistry of organic compounds possessing ability of fluorescence emission [J]. *Progress in Chemistry*, 2005, **17**(1): 15~39
吴世康. 具有荧光发射能力有机化合物的光物理和光化学问题研究[J]. *化学进展*, 2005, **17**(1): 15~39
- 3 Mingqian He, Thomas M. Leslie, John A. Sinicropi *et al.*. Synthesis of chromophores with extremely high electro-optic activities. 2. isophorone- and combined isophorone-thiophene-based chromophores[J]. *Chem. Mater.*, 2002, **14**(11): 4669~4675
- 4 Gaquik Melikian, Francis P. Rouessac, Christian Alexandre. Synthesis of substituted dicyanomethylendihydrofurans [J]. *Synthetic Communications*, 1995, **25**(19): 3045~3051
- 5 Wei Bin, Wu Yiqun, Gu Donghong *et al.*. Optical constants and absorption spectra of metal-azo complexes thin films[J]. *Acta Optica Sinica*, 2004, **24**(6): 739~742
魏 斌,吴谊群,顾冬红等. 偶氮金属螯合物薄膜的光学常数和吸收光谱[J]. *光学学报*, 2004, **24**(6): 739~742
- 6 G. Wang, F. Gan, J. Wang *et al.*. Spectroscopic investigations of a novel push-pull azo compound embedded in rigid polymer[J]. *J. Phys. and Chem. Solids*, 2002, **63**(3): 501~506
- 7 Wang Guangbin, Gan Fuxi, Wang Jianguang *et al.*. Fluorescence spectral properties of azo dye-doped polymer film[J]. *Acta Optica Sinica*, 2001, **21**(4): 495~498
王光斌,干福熹,王建岗等. 偶氮染料掺杂高分子薄膜的荧光光谱特性[J]. *光学学报*, 2001, **21**(4): 495~498
- 8 M. Kaholek, P. Hrdlovič, J. Bartoš. Singlet probes based on coumarin derivatives substituted in position 3; spectral properties in solution and polymer matrices[J]. *Polymer*, 2000, **41**(3): 991~1001
- 9 Stanislav L. Bondarev, Sergei A. Tikhomirov, Valeri N. Knyukshto *et al.*. Fluorescence and solvatochromism of a high quadratic polarizability in solutions and polymer films[J]. *J. Luminescence*, 2007, **124**(1): 178~186
- 10 Dai Songhui, Li Ping, Yang Xiaozhan *et al.*. Fluorescence spectra of lycopene in different solvents[J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(1): 141~146
戴松晖,李 萍,杨晓占等. 不同溶剂中番茄红素的荧光光谱及其特性研究[J]. *光学学报*, 2006, **26**(1): 141~146
- 11 Yang Xi, Pan Zuting, Ma Yong. Rhodamine B as standard substance to measure the fluorescence-quantum yield of dichlorofluorescein[J]. *J. Analytical Science*, 2003, **19**(6): 588~589
杨 洗,潘祖亭,马 勇. 用罗丹明 B 作标准物测定二氯荧光素的荧光量子产率[J]. *分析科学学报*, 2003, **19**(6): 588~589
- 12 Vlasta Bonačič-Koutecký, Josef Michl. Charge-transfer-biradical excited states; relation to anomalous fluorescence. "Negative" S₁-T₁ splitting in twisted aminoborane[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, **107**(6): 1765~1766
- 13 Nilmoni Sarkar, Kaustuv Das, Deb Narayan Nath *et al.*. Twisted charge transfer processes of Nile red in homogeneous solutions and faujasite zeolite[J]. *Langmuir*, 1994, **10**(1): 326~329
- 14 Atanu Barik, Manoj Kumbhakar, Sukhendu Nath *et al.*. Evidence for the TICT mediated nonradiative deexcitation process for the excited coumarin-1 dye in high polarity protic solvents[J]. *Chem. Phys.*, 2005, **315**(3): 277~285
- 15 Xuan Cao, Robert W. Tolbert, Jeanne L. McHale *et al.*. Theoretical study of solvent effects on the intramolecular charge transfer of a hemicyanine dye[J]. *J. Phys. Chem. A*, 1998, **102**(17): 2739~2748
- 16 V. K. Indirapriyadarshini, P. Ramamurthy, V. Raghukumar *et al.*. Spectral and photophysical properties of 1,6-naphthyridine derivatives; a new class of compounds for nonlinear optics[J]. *Spectrochimica Acta Part A*, 2002, **58**(8): 1535~1543
- 17 Frederik C Krebs, Holger Spanggaard. An exceptional red shift of emission maxima upon fluorine substitution [J]. *J. Org. Chem.*, 2002, **67**(21): 7185~7192
- 18 J. L. Oudar, D. S. Chemla. Hyperpolarizabilities of the nitroanilines and their relations to the excited state dipole moment [J]. *J. Chem. Phys.*, 1977, **66**(6): 2664~2668
- 19 Ch. Bosshard, G. Knöpfle, P. Prêtre, *et al.*. Second-order polarizabilities of nitropyridine derivatives determined with electric-field-induced second-harmonic generation and a solvatochromic method: A comparative study [J]. *J. Appl. Phys.*, 1992, **71**(4): 1594~1605
- 20 Cao Yang. *Introduction to Quantum Chemistry* [M]. Beijing: Peoples Education Press, 1980. 464~468
曹 阳. 量子化学引论 [M]. 北京: 人民教育出版社, 1980. 464~468
- 21 Zhu Peiwang, Wang Chuanguang, Wang Peng *et al.*. Problems in measurement of organic molecular β by the solvatochromism [J]. *Acta Physico-chimica Sinica*, 1998, **14**(4): 369~374
朱培旺,王传广,王 鹏等. 溶剂化变色法测定有机分子 β 的若干问题[J]. *物理化学学报*, 1998, **14**(4): 369~374