芳杂环推拉型大分子的多光子上转换荧光性质

钱 鹰^{1,*} 于文杰^{1,2} 吕昌贵² 朱晓勤¹ 崔一平²⁽¹⁾ 东南大学化学化工学院, 南京 211189; ⁽²⁾ 东南大学电子科学与工程学院, 南京 210096

摘要: 用 Wittig 反应和 Heck 反应制备了 2 个新的芳杂环推-拉型荧光大分子聚 [(2,5-二苯撑-1,3,4-噁二唑)-4,4'-乙烯撑-交替-*N,N'*-二(4-苯乙烯撑)]苯胺(P₁)和聚[(2,5-二苯撑-1,3,4-噁二唑)-4,4'-乙烯撑-交替-*N*-乙基-3,6-吡唑乙撑](P₂)。P₁ 和 P₂ 的分解温度分别为 373 和 412 °C, 热稳定性良好。电化学性能用循环伏安法测定。P₁ 和 P₂ 的最高占有分子轨道(HOMO)能级分别为-5.39 和-5.81 eV, 最低未占有分子轨道(LUMO)能级分别为-2.81 和-3.09 eV。用飞秒 Ti:Sapphire 激光器测定了 P₁ 和 P₂ 的三光子和双光子上转换荧光光谱。在 1250 nm 波长激发下, 在四氢呋喃溶液中 P₁ 和 P₂ 的三光子荧光发射峰分别位于 510 和 491 nm。在 800 nm 波长激发下, 在四氢呋喃溶液中 P₁ 和 P₂ 的双光子荧光发射峰分别位于 511 和 495 nm。在四氢呋喃溶液中大分子 P₁ 和 P₂ 单光子荧光发射峰分别位于 503 和 475 nm, P₁ 和 P₂ 的荧光量子产率分别为 0.80 和 0.31。研究了多光子荧光发射过程的溶剂效应。结果表明, 溶剂极性增大, P₁ 和 P₂ 的多光子荧光发射波长明显红移。

关键词: 芳杂环大分子; 上转换荧光; 三光子荧光; 双光子荧光; 溶剂效应

中图分类号: O644

Multiphoton Upconversion Fluorescence Properties of Heteroaromatic Push-Pull Polymer

QIAN Ying^{1,*} YU Wen-Jie^{1,2} LÜ Chang-Gui² ZHU Xiao-Qin¹ CUI Yi-Ping²⁽¹⁾School of Chemistry and Chemical Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, P. R. China;⁽²⁾School of Electronic Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 210096, P. R. China)

Abstract: Two novel heteroaromatic push-pull fluorescence polymers poly [(2,5-diphenylene-1,3,4-oxadiazole)-4,4'-vinylene-alt-*N,N'*-bis(4-phenylenevinylene)-phenylamine] (P₁) and poly [(2,5-diphenylene-1,3,4-oxadiazole)-4,4'-vinylene-alt-*N*-ethyl-3,6-carbazolevinylene] (P₂) were synthesized by the Wittig reaction and the Heck reaction. Polymers P₁ and P₂ have decomposition temperatures of 373 and 412 °C, respectively, and exhibit good thermal stabilities. Their electrochemical properties were explored by cyclic voltammetry. The highest occupied molecular orbital (HOMO) energy levels of P₁ and P₂ were -5.39 and -5.81 eV, respectively, and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) energy levels of P₁ and P₂ were -2.81 and -3.09 eV, respectively. Three-photon and two-photon upconversion fluorescence spectra of both polymers were measured using a femtosecond Ti:sapphire that was pumped by a femtosecond laser at 1250 and 800 nm. Strong three-photon upconversion fluorescence with maximum emission wavelengths of 510 nm for P₁ and 491 nm for P₂ in THF solution were observed. By pumping at 800 nm, strong two-photon upconversion fluorescences at 511 nm for P₁ and 495 nm for P₂ in THF were measured. Maximum peaks of single-photon fluorescence in THF were at 503 nm for P₁ and at 475 nm for P₂ with fluorescence quantum yields of 0.80 for P₁ and 0.31 for P₂. The effect of solvent polarity on multi-photon fluorescence was studied. Increased solvent polarity were found to induce a marked red-shift of the emission band in polymers P₁ and P₂.

Key Words: Heteroaromatic polymer; Upconversion fluorescence; Three-photon fluorescence; Two-photon fluorescence; Solvatochromic effect

Received: October 10, 2008; Revised: March 6, 2009. Published on Web: April 3, 2009.

*Corresponding author. Email: yingqian@seu.edu.cn; Tel: +8625-84038250.

国家自然科学基金(60678042, 60877024)和东南大学科学基金(9207041399)资助

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

分子同时吸收 3 个相同频率的光子被激发至高能级, 经过弛豫过程后发生自发跃迁, 通过辐射形式放出光子回到基态, 产生三光子上转换荧光现象. 三光子荧光采用波长较长的、在生物组织中穿透能力较强的红外激光作为激发光源, 可以避免普通荧光成像中的荧光漂白和对生物细胞的光致毒问题, 且生物组织对这一波段的线性吸收与 Rayleigh 散射均比较小, 可以在深度三维空间的任意点上引发光物理过程和光化学过程, 大大提高了透射深度和探测深度. 另外, 由于三光子过程与入射光强的三次方成正比而具有更高的空间和时间分辨率和较高的抑制噪声的能力, 图像对比度高, 可获得深层活组织的影像, 使得在活细胞中研究复杂过程如 DNA 的复制成为可能^[1-3]. 三光子泵浦荧光材料在三维高密度信息存储、光动力学治疗、生物体三维成像、荧光标记和结构识别探针、三光子上转换激光、短脉冲光通讯等领域具有极为广阔的应用前景. 三光子荧光对应于五阶非线性光学过程, 较难观测到, 影响因素复杂, 关于有机分子尤其是聚合物大分子的三光子荧光性质研究报道极少, 从理论和实验上寻找和设计制备高效三光子荧光材料成为光电子领域的热点研究课题之一^[4-6].

三苯胺、咪唑、噁二唑均为双光子吸收的有效结构单元^[7-13], 本文把 2,5-二苯基噁二唑和三苯胺或 9-乙基咪唑交替相连形成推-拉电子共轭结构, 制备了 2 个具有高效的双光子和三光子荧光性质的大分子. 用飞秒 Ti:Sapphire 锁模激光器分别在 3 倍线性吸收波长 1250 nm 和 2 倍线性吸收波长 800 nm 激发下, 研究这 2 个芳杂环大分子的三光子和双光子泵浦上转换荧光性质及溶剂效应, 并与线性荧光性质进行对比.

1 实验部分

1.1 试剂、仪器及相关测试

测量多光子荧光时所用激光器系统是来自于美国 Coherent 公司的钛宝石飞秒激光系统, 包括飞秒振荡器、放大器和 OPA 波长调谐系统(Mira 900F, Legend-F, OPerA). 光栅光谱仪置于垂直于通光方向的一侧, 被激发的荧光经过约 1 mm 的溶液后到达光谱仪. 测量双光子荧光时直接使用从放大器输出的波长为 800 nm、重复频率为 1 kHz、脉宽小于 150 fs 的激光脉冲; 测量三光子荧光时使用经过 OPA (optical parametric amplifier) 波长调谐系统输出的

波长为 1250 nm、重复频率为 1 kHz、脉宽约 80 fs 的激光脉冲.

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, 单光子荧光光谱用英国 Edinburgh FLS-920 荧光光谱仪测定, 荧光量子产率采用稀溶液比较法, 以硫酸奎宁为参比测定 ($\Phi=0.55$). 溶剂均为国产分析纯, 使用前经回流脱水处理.

循环伏安实验在上海辰华仪器有限公司生产的 CHI830 型电化学工作站上进行, 测量时采用三电极体系. 工作电极(WE)为石墨电极; 参比电极(RE)为饱和甘汞电极(SCE); 辅助电极(CE)为铂丝电极. 选用的支持电解质是浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的四丁基高氯酸胺(TBAP)溶液, 溶剂为二氯甲烷(分析纯), 以二茂铁为内标. 测试前向电解质溶液中通氮气以彻底除氧, 整个实验过程处于氮气气氛, 测试样品浓度为 $1 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$. 扫描范围: $+2 - -2 \text{ V}$, 扫描速度为 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

大分子 P_1 和 P_2 的三光子泵浦频率上转换荧光用 Ti:Sapphire 飞秒振荡器, 光学参量放大器系统(model Mira 900-F, Legend-F, OPerA, Coherent Inc.)和 OPA 测定. 大分子 P_1 和 P_2 的双光子泵浦荧光用 Ti:Sapphire 飞秒激光器, 光学参量放大器系统(model Mira 900-F, Legend-F, OPerA, Coherent Inc.)和 OMA (optical multichannel analyser)测定.

在 TA instruments SDT Q600 型热重分析仪测试了化合物 P_1 和 P_2 的热失重行为, 热失重测试在氮气环境下进行, 升温速率为 $20 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

1.2 材料合成

1.2.1 2,5-二(4-溴甲基苯基)-1,3,4-噁二唑的合成

250 mL 三口瓶中, 加入 6 g (24 mmol) 2,5-二(4-甲基苯基)-1,3,4-噁二唑, 9.4 g (52 mmol) *N*-溴代丁二酰亚胺, 0.1 g 过氧化苯甲酰, 溶于 120 mL 四氯化碳中. 加热至 $80 \text{ }^\circ\text{C}$, 回流反应 6 h. 反应结束后趁热过滤混合物, 滤饼用热水洗涤 ($3 \times 100 \text{ mL}$), 干燥, 所得固体用四氢呋喃(THF)/乙醇(体积比 1:1)混合溶剂重结晶, 得到 2,5-二(4-溴甲基苯基)-1,3,4-噁二唑的白色针状晶体, 产率: 65%. 熔点 $226-227 \text{ }^\circ\text{C}$, IR(KBr 压片) σ/cm^{-1} : 3050, 1552, 1494, 1347, 1072; ^1H NMR (CDCl_3) δ : 4.55 (s, 4H, 2 组 $-\text{CH}_2-$), 7.59 (d, 4H, Ph-H, $J=7.95 \text{ Hz}$), 8.14 (d, 4H, Ph-H, $J=7.92 \text{ Hz}$)

1.2.2 2,5-二(4-乙烯基苯基)-1,3,4-噁二唑的合成

100 mL 三口瓶中, 加入 8.2 g (2.69 mmol) 2,5-二(4-溴甲基苯基)-1,3,4-噁二唑, 7.3 g (过量) 三苯基磷

和 34 mL 苯. 加热升温至 80 °C, 磁力搅拌, 反应 12 h. 用乙酸乙酯/石油醚(体积比为 1:3)混合溶剂重结晶, 得到 12.9 g 白色针状晶体, 即为 1,3,4-噁二唑-2,5-二苄基溴化三苯基磷, 产率 92.3%. 1,3,4-噁二唑-2,5-二苄基溴化三苯基磷与甲醛在室温下缩合, 用乙醚萃取, 用柱色谱提纯, 得到 2,5-二(4-乙烯基苯基)-1,3,4-噁二唑的 IR(KBr 压片)的 $\sigma(\text{cm}^{-1})$: 3050, 1612, 1548, 1494, 1070, 844; ^1H NMR(CDCl_3) δ : 5.40 (d, 2H, $J=10.89$, $=\text{CH}_2$), 5.87(d, 2H, $J=17.58$, $=\text{CH}_2$), 6.74–6.83(m, 2H, $=\text{CH}-$), 7.59(d, 4H, $J=7.38$, Ph—H), 8.32(d, 4H, $J=8.28$, Ph—H)

1.2.3 大分子 P_1 的合成

在 50 mL 三颈瓶中将双(4-甲酰基苯基)苯胺(0.30 g, 1 mmol)溶于 N,N' -二甲基甲酰胺(DMF, 4 mL, 51.6 mmol)中. 氮气保护, 磁力搅拌下滴加溶有 1,3,4-噁二唑-2,5-二苄基溴化三苯基磷(0.93 g, 1 mmol)的 4 mL DMF 溶液. 滴完后升温至 35–40 °C, 缓慢滴加溶有叔丁醇钾(0.448 g, 4 mmol)的 6 mL 乙醇溶液. 滴加完毕, 磁力搅拌下, 常温反应 12 h. 反应结束后, 将反应液倒入乙醇中, 生成大量絮状沉淀, 抽滤, 用热乙醇(60 °C)洗涤(3×50 mL), 用二氯甲烷重结晶, 得到橘红色粉末 0.8 g, 产率 70%. IR(KBr 压片)的 $\sigma(\text{cm}^{-1})$: 3023, 1589, 1504, 1415, 1265, 1176, 1063, 961; ^1H NMR(300 MHz, CDCl_3) δ : 8.03–8.13 (m, Ph—H), 7.65–7.71 (m, Ph—H), 7.40–7.52 (m, Ph—H), 7.32–7.37 (m, Ph—H), 7.11–7.23 (m, Ph—H), 6.55–6.64 (m, $=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$); GPC 分析: 重均分子量为 6980, 数均分子量为 5691, 分子量分散系数为 1.23.

1.2.4 大分子 P_2 的合成

将 3,6-二溴-9-乙基咔唑(0.177 g, 0.5 mmol), 1,3,4-噁二唑-2,5-二苄基溴化三苯基磷(0.137 g, 0.5 mmol), 醋酸钯 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (0.0066 g, 0.03 mmol), 三(邻-甲基苯基)磷(0.019 g, 0.06 mmol)加入耐压管式反应器中, 加入 N,N' -二甲基甲酰胺与三乙胺的混合溶剂 6 mL (体积比为 15:1), 反应体系用氮气反复洗涤多次, 磁力搅拌, 110 °C 密闭体系氮气氛围中反应 36 h. 反应结束后, 反应液冷却至室温, 倒入 50 mL 甲醇中, 搅拌, 形成粉末状沉淀, 抽滤, 用甲醇多次洗涤, 抽滤, 干燥. 得黄绿色固体 0.16 g. 产率 60%. IR(KBr 压片)的 $\sigma(\text{cm}^{-1})$ 3030, 2962, 2926, 1592, 1491, 1228, 1179, 1090, 962; ^1H NMR(300 MHz, CDCl_3) δ : 8.38–8.29 (m, Ph—H), 8.15–8.07(m, Ph—H), 7.71–7.61(m, Ph—H), 7.51–7.42(m, Ph—H), 6.92 (m, $=\text{CH}=\text{CH}-$),

3.77–3.69(m, $=\text{CH}_2-$), 1.25(t, $J_1=6.99$ Hz, $J_2=7.05$ Hz, $=\text{CH}_3$); GPC 分析: 重均分子量为 2302, 数均分子量为 1794, 分子量分散系数为 1.28.

2 结果与讨论

2.1 芳杂环大分子的制备方法及电化学性质和热性能

本文设计合成了 2 个芳杂环荧光大分子, 电子传输型 2,5-二苄基噁二唑单元和空穴传输型三苯胺(P_1)或咔唑(P_2)通过共轭链交替相连形成推-拉电子结构, 具有高效的双光子和三光子荧光性质, 具体结构如图 1.

将双(4-甲酰基苯基)苯胺与 1,3,4-噁二唑-2,5-二苄基溴化三苯基磷盐在叔丁醇钾碱催化下, 在 N,N' -二甲基甲酰胺溶液中发生 Wittig 聚合反应或 3,6-二溴-9-乙基咔唑与 2,5-二(4-乙烯基苯基)-1,3,4-噁二唑, 在醋酸钯和三-邻-甲基苯基磷催化下, 在 N,N' -二甲基甲酰胺与三乙胺的混合溶剂中, 110 °C 密闭体系氮气氛围中发生 Heck 聚合反应制备三光子荧光大分子^[14]. 分别采用 2 种方法制备共轭聚合物.

用热重分析测得大分子 P_1 和 P_2 的分解温度分别为 373 和 412 °C. 图 2(a)为大分子 P_1 的热重分析(TGA)曲线.

用循环伏安法测定了有机材料的能带结构^[15,16]. 图 2(b)为大分子 P_2 的循环伏安曲线. 以二茂铁为

图 1 荧光大分子 P_1 和 P_2 的合成路线

Fig.1 Synthetic routes of polymers P_1 and P_2

P_1 : poly[(2,5-diphenylene-1,3,4-oxadiazole)-4,4'-vinylene-alt- N,N' -bis(4-phenylenevinylene)-phenylamine], P_2 : poly[(2,5-diphenylene-1,3,4-oxadiazole)-alt- N -ethyl-3,6-carbazolevinylene]

图2 (a)大分子 P_1 的 TGA 曲线, (b)大分子 P_2 的循环伏安曲线

Fig.2 (a) TGA thermogram of polymer P_1 , (b) Cyclic voltammograms of polymer P_2

内标, 测得 P_1 和 P_2 的 HOMO 能级分别为 -5.39 和 -5.81 eV, 采用吸收光谱的边带法测得 P_1 和 P_2 的 LUMO 能级分别为 -2.81 和 -3.09 eV.

2.2 线性吸收和单光子荧光光谱

芳杂环三光子荧光大分子 P_1 和 P_2 含有 2,5-二苯基噁二唑和三苯胺或 9-乙基咔唑基团, 其中空穴传输型单元三苯胺、咔唑与电子传输型单元 2,5-二苯基噁二唑通过碳-碳双键交替相连, 形成具有推-拉电子结构的共轲聚合物. 将聚合物 P_1 和 P_2 与它们的小分子重复单元对比研究, 发现两者的吸收光谱峰形非常相似. 图 3 为 P_1 和它的小分子重复单元 m_1 在相同质量分数二氯甲烷溶液中的紫外吸收光谱, 均具有双吸收峰, 最大吸收波长分别在 417 和 410 nm, 聚合物与小分子相比共轲体系大为扩展, 分子跃迁能降低, 因而聚合物的吸收波长红移, 吸光度也大为增加.

图 4 为荧光大分子的紫外吸收和荧光光谱. 大分子 P_1 和 P_2 的紫外光谱都具有双峰结构, 在二氯

图3 P_1 和 m_1 在二氯甲烷中的紫外吸收光谱

Fig.3 UV absorption spectra of P_1 and m_1 in CH_2Cl_2

甲烷溶液中分子内电荷转移态的共轲吸收分别在 417 和 390 nm. 与 P_1 相比, 噁二唑和 9-乙基咔唑的交替共聚物 P_2 紫外吸收呈现明显蓝移. 三苯胺给电子能力强于咔唑, 容易发生电荷转移, 基态与激发态之间的能级差较低, 因而聚合物 P_1 的吸收光谱波长较长.

在不同极性溶剂中大分子 P_1 的单光子荧光发

图4 P_1 (a) 和 P_2 (b) 在不同溶剂中归一化的紫外吸收和荧光光谱

Fig.4 Normalized UV-absorption and fluorescence spectra of P_1 (a) and P_2 (b) in different solvents

表 1 荧光大分子 P₁ 和 P₂ 的光物理性质
Table 1 Photophysical properties of fluorescence polymers P₁ and P₂

	$\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}/\text{nm}$	yield (Φ)	$(\nu_{\text{abs}}-\nu_{\text{em}})/\text{cm}^{-1}$	Two-photon fluorescence (nm) ^a	Three-photon fluorescence (nm) ^b
P ₁ THF	329/411	503	0.80	4450	511	510
CH ₂ Cl ₂	328/417	515	0.10	4564	519	526
DMF	340/421	543	0.88	5337	565	566
P ₂ THF	296/392	475	0.31	4457	495	491
CH ₂ Cl ₂	298/390	476	0.08	4633	489	486
DMF	296/394	498	0.79	5301	516	513

$\nu_{\text{abs}}-\nu_{\text{em}}$: Stokes shift; a: $\lambda_{\text{ex}}=800\text{ nm}$; b: $\lambda_{\text{ex}}=1250\text{ nm}$

图 5 P₁ (a)和 P₂ (b)在不同溶剂中归一化的三光子荧光光谱(激发波长 1250 nm)
Fig.5 Normalized three-photon fluorescence spectra of P₁ (a) and P₂ (b) excited by 1250 nm femtosecond laser pulses in different solvents

射波长分别为 503 nm(THF), 51 nm(CH₂Cl₂)和 543 nm(DMF), 大分子 P₂ 的单光子荧光发射波长分别为 475 nm(THF), 476 nm(CH₂Cl₂)和 498 nm(DMF), 2 个分子的荧光光谱所反映出的溶剂化趋势类似, 随着溶剂极性的增加, 荧光光谱红移, 荧光强度增加. 2 个大分子明显的溶剂化作用是由于激发态分子的偶极矩比基态偶极矩大, 溶剂对激发态分子的稳定化作用较大, 从而溶剂极性越大, 基态与激发态之间的能量差越小, 荧光光谱红移^[17,18]. 采用稀溶液比较法, 以硫酸奎宁为参比, 测定了大分子 P₁ 和 P₂ 的荧光量子产率. 在 THF 溶液中, P₁ 和 P₂ 的荧光量子产率分别为 0.80 和 0.31. 表 1 列出了荧光大分子的线性吸收和多光子荧光数据.

2.3 三光子和双光子泵浦上转换荧光光谱

大分子 P₁ 和 P₂ 的三光子泵浦频率上转换荧光用 Ti:Sapphire 飞秒振荡器, 光学参量放大器系统测定^[19]. 该波长可协调飞秒激光系统产生 80 fs 脉冲宽度, 0.6 mrad 发散角, 1 kHz 重复频率特征参数的超短脉冲. 在 1205–1570 nm 波段, 在飞秒脉冲的泵浦下均能观察到明亮的频率上转换荧光. 如图 5 所示, 用线性吸收 3 倍波长的 1250 nm 激发, 大分子 P₁ 在不同极性溶剂中的三光子频率上转换绿色荧光发射

波长分别为 510 nm(THF), 526 nm(CH₂Cl₂)和 566 nm(DMF), 比单光子荧光波长分别红移了 7–23 nm. 大分子 P₂ 在不同极性溶剂中的三光子泵浦荧光发射波长分别为 491 nm(THF), 486 nm(CH₂Cl₂)和 513 nm(DMF), 比单光子荧光波长分别红移了 10–16 nm. 这是高浓度溶液中荧光重吸收的结果. 图 6 所示多光子泵浦上转换荧光的过程是同时吸收多个光子使处于基态的分子跃迁到激发态高振动能级, 然后弛豫到第一激发态的最低振动能级, 最后通过辐射形式放出光子回到基态. 所以荧光峰对应的光子能量表示的是激发态最低振动能级到基态最高振动能级

图 6 单光子和多光子诱导的分子跃迁过程
Fig.6 Elementary multiphoton-induced molecular transition process
PA: photo absorption

图7 P_1 (a)和 P_2 (b)在不同溶剂中归一化的双光子荧光光谱(激发波长 800 nm)

Fig.7 Normalized two-photon fluorescence spectra of P_1 (a) and P_2 (b) excited by 800 nm femtosecond laser pulses in different solvents

的能量差. 单光子和多光子荧光的发射过程对应相同的能级跃迁, 只是吸收过程不同, 因而溶剂对单光子和多光子荧光的发射过程影响大致相同. 大分子的三光子荧光也表现出了明显的溶剂效应, 随着溶剂极性的增加 (从 THF 到 CH_2Cl_2 到 DMF), 荧光发射峰红移显著, P_1 和 P_2 在 DMF 溶液中的三光子荧光发射峰比在 THF 溶液中分别红移了 56 和 22 nm.

大分子 P_1 和 P_2 的双光子泵浦荧光用 Ti:Sapphire 飞秒激光器, 光学参量放大器系统和 OMA 测定^[20]. 测量双光子荧光时直接使用从放大器输出的波长为 800 nm、重复频率为 1 kHz、脉宽小于 150 fs 的激光脉冲. 如图 7 所示, 用线性吸收 2 倍波长的激光激发, 大分子 P_1 在不同极性溶剂中的双光子上转换绿色荧光分别为 511 nm (THF), 519 nm (CH_2Cl_2) 和 565 nm (DMF), 大分子 P_2 的双光子荧光分别为 495 nm (THF), 489 nm (CH_2Cl_2) 和 516 nm (DMF). 2 个共轭大分子受激光照射跃迁至激发态, 电荷由给体向受体转移, 分子内各部分趋向平面, 形成发光的分子内电荷转移态, 极性较大的溶剂有利于稳定分子内电荷转移态. 双光子荧光光谱与三光子荧光光谱非常相似, 溶剂效应也一致. 由 2,5-二苯基噁二唑和三苯胺交替相连形成的大分子 P_1 多光子荧光强度远大于由 2,5-二苯基噁二唑和 9-乙基呋唑交替相连形成的大分子 P_2 .

3 结论

分别采用双(4-甲酰基苯基)苯胺与 1,3,4-噁二唑-2,5-二苯基溴化三苯基磷盐在叔丁醇钾碱催化下, 在 N,N' -二甲基甲酰胺溶液中发生 Wittig 聚合反应以及 3,6-二溴-9-乙基呋唑与 1,3,4-噁二唑-2,5-二苯基乙烯在醋酸钨和三-邻-甲基苯基磷催化下, 在

N,N' -二甲基甲酰胺与三乙胺的混合溶剂中、110 °C 密闭体系氮气氛中发生 Heck 聚合反应制备三光子荧光大分子 P_1 和 P_2 . P_1 和 P_2 的分解温度分别为 373 和 412 °C, 热稳定性良好. 以二茂铁为内标, 用循环伏安法测得 P_1 和 P_2 的 HOMO 能级分别为 -5.39 和 -5.81 eV, 采用吸收光谱的边带法测得 P_1 和 P_2 的 LUMO 能级分别为 -2.81 和 -3.09 eV.

研究飞秒 Ti:Sapphire 激光 1250 和 800 nm 波长激发下 2 个芳杂环推拉型大分子的三光子和双光子泵浦上转换荧光性质及溶剂效应. 在四氢呋喃溶液中大分子 P_1 和 P_2 和紫外吸收峰分别位于 411 和 392 nm, 单光子荧光发射峰分别位于 503 和 475 nm, 双光子荧光发射峰分别位于 511 和 495 nm, 三光子荧光发射峰分别位于 510 和 491 nm, 双光子荧光光谱与三光子荧光光谱非常相似. 2 个共轭大分子受激光照射跃迁至激发态, 电荷由给体向受体转移, 形成发光的分子内电荷转移激发态, 极性较大的溶剂有利于稳定激发态. 随着溶剂极性的增加, P_1 和 P_2 的多光子荧光发射峰发生红移. 单光子和多光子荧光的发射过程对应相同的能级跃迁, 只是吸收过程不同, 因而溶剂对单光子和多光子荧光的发射过程影响大致相同. 由 2,5-二苯基噁二唑和三苯胺交替相连形成的大分子 P_1 多光子荧光强度远大于由 2,5-二苯基噁二唑和 9-乙基呋唑交替相连形成的大分子 P_2 .

References

- 1 Tian, Y.; Chen, C. Y.; Yang, C. C.; Young, A. C.; Jang, S. H.; Chen, W. C.; Jen, A. K. Y. *Chem. Mater.*, **2008**, *20*(5): 1977
- 2 Ha-Thi, M.; Penhoat, M.; Drouin, D.; Blanchard-Desce, M.;

- Michelet, V.; Leray, I. *Chem. Eur. J.*, **2008**, **14**: 5941
- 3 Zheng, Q. D.; Xu, G. X.; Prasad, P. N. *Chem. Eur. J.*, **2008**, **14**: 5812
- 4 Samoc, M.; Morrall, J. P.; Dalton, G. T.; Cifuentes, M. P.; Humphrey, M. G. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, **46**(4): 731
- 5 Lin, N.; Ferrighi, L.; Zhao, X.; Ruud, K.; Rizzo, A.; Luo, Y. *J. Phys. Chem. B*, **2008**, **112**: 4703
- 6 He, G. S.; Tan, L. S.; Zheng, Q. D.; Prasad, P. N. *Chem. Rev.*, **2008**, **108**(4): 1245
- 7 Tian, Y.; Chen, C. Y.; Cheng, Y. J.; Young, A. C.; Tucker, N. M.; Jen, A. K. Y. *Adv. Funct. Mater.*, **2007**, **17**: 1691
- 8 Lartia, R.; Allain, C.; Bordeau, G.; Schmidt, F.; Fiorini-Debuisschert, C.; Charra, F.; Teulade-Fichou, M. P. *J. Org. Chem.*, **2008**, **73**(5): 1732
- 9 Huang, P. H.; Shen, J. Y.; Pu, S. C.; Wen, Y. S.; Lin, J. T.; Chou, P. T.; Yeh, M. C. *J. Mater. Chem.*, **2006**, **16**(5): 850
- 10 Ftilis, I.; Fakis, M.; Polyzos, I.; Giannetas, V.; Persephonis, P.; Vellis, P.; Mikroyannidis, J. *Chem. Phys. Lett.*, **2007**, **447**: 300
- 11 Wei, P.; Bi, X. D.; Wu, Z.; Xu, Z. *Org. Lett.*, **2005**, **7**(15): 3199
- 12 Chung, S. J.; Lin, T. C.; Kim, K. S.; He, G. S.; Swiatkiewicz, J.; Prasad, P. N.; Baker, G. A.; Bright, F. V. *Chem. Mater.*, **2001**, **13** (11): 4071
- 13 Belfield, K. D.; Bondar, M.; Hernandez, F. E.; Przhonska, O. V. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, **112**(14): 5618
- 14 Jin, S. H.; Jung, J. E.; Park, D. K.; Jeon, B. C.; Kwon, S. K.; Kim, Y. H.; Moon, D. K.; Kim, S. H.; Gai, Y. S. *Eur. Poly. J.*, **2001**, **37**: 921
- 15 Agrawal, A. K.; Jenekhe, S. A. *Chem. Mater.*, **1996**, **8**(2): 579
- 16 Osaheni, J. A.; Jenekhe, S. A.; Perlstein, J. J. *J. Phys. Chem.*, **1994**, **98**(48): 12727
- 17 Terenziani, F.; Droumaguet, C. L.; Katan, C.; Mongin, O.; Blanchard-Desce, M. *ChemPhysChem*, **2007**, **8**: 723
- 18 Katan, C.; Terenziani, F.; Mongin, O.; Wertz, M. H. V.; Porres, L.; Pons, T.; Mertz, J.; Tretiak, S.; Blanchard-Desce, M. *J. Phys. Chem. A*, **2005**, **109**(13): 3024
- 19 Lu, C. G.; Huang, W.; Luan, J. F.; Lu, Z. F.; Qian, Y.; Yun, B. F.; Hu, G. H.; Wang, Z. Y.; Cui, Y. P. *Opt. Commun.*, **2008**, **281**(18): 4038
- 20 Signorini, R.; Ferrante, C.; Pedron, D.; Zerbetto, M.; Cecchetto, E.; Slaviero, M.; Fortunati, I.; Collini, E.; Bozio, R.; Abboto, A.; Beverina, L.; Pagani, G. A. *J. Phys. Chem. A*, **2008**, **112**(18): 4224