

摘 要

具有整体共轭大 π 键的有机分子在适当条件下具有较强的分子内电荷转移, 不仅表现出强的荧光发射能力, 还表现出如双光子吸收、上转换发射等独特的光电性质。本文首次合成了三个具有大共轭范围的新型有机发光分子: 2,8-双-[(2-(4'-乙氧基苯基)-5-(4'-苯乙烯基)-1,3,4-噁二唑) 二苯并噻吩 (SO-G1)、2,8-双(4'-三苯氨基乙烯基)-N-乙基氮杂芴(NT-G1)和 2,8-双[2-(4'-乙氧基苯基)-5-(4'-苯乙烯基)-1,3,4-噁二唑]-N-乙基氮杂芴(NO-G1)。并研究了它们的发光性能。结果表明:

- (1) NO-G1的单、双光子的吸收峰位随着溶剂极性的增大发生依次红移。而SO-G1仅其单光子荧光最大荧光发射波长随溶剂极性增大明显红移。
- (2) 双光子吸收截面(δ_{TPA}): NT-G1的双光子吸收截面为215GM, 而NO-G1和SO-G1的双光子吸收截面分别为454GM和377GM。发色团NO-G1比SO-G1表现出更高的 δ_{TPA} , 由于它具有“D-A-D'-A-D”pn结模式特征。计算结果表明, 刚性共轭中心核的供电子能力在电荷重新分配方面更有利。

本文首次选用八氨基苯立方硅氧烷为“核”, 利用席夫碱反应合成了八(4-硝基苯甲醛缩苯氨基)立方硅氧烷(OPASDX)和八(4-N,N-二甲基苯甲醛缩苯氨基)立方硅氧烷(OAPSN), 对其进行了紫外-可见、单光子荧光等表征。结果表明:

- (1) 立方硅氧烷及其衍生物在紫外-可见的吸收表现为: 随着物质共轭度的增大, 吸收强度增大。
- (2) OPASDX 和 OAPSN 的荧光强度明显高于相应的席夫碱分子。表明生色基团与八氨基苯立方硅氧烷接枝后降低了分子间“凝聚作用”, 提高了分子发光性能。

关键词: 荧光; 共轭树枝状化合物; 双光子吸收; 八氨基苯立方硅氧烷

作 者: 郭晓稚

指导教师: 杨平, 王筱梅

Abstract

Three novel chromophores: 2,8-Bis-[(2-4'-ethoxyl phenyl-5-4'-styryl)-1,3,4-oxadiazole] didibenzothiophene (abbreviated as SO-G₁), 2,8-bis(4-vinyl triphenylamino)-N-ethyl carbazole (abbreviated as NT-G₁) and 2,8-Bis-[(2-4'-ethoxyl phenyl-5-4'-styryl)-1,3,4-oxadiazole]-N-ethyl carbazole (abbreviated as NO-G₁) have been synthesized. Photoluminescence properties and two-photon fluorescence of these three compounds in different solvents have been investigated.

- (1) The three chromophores have strong emissive ability of fluorescence.
- (2) TPA cross-section (δ_{TPA}) The largest δ_{TPA} of NT-G₁ is 215GM, however, δ_{TPA} is as high as 454GM for NO-G₁ and 377GM for SO-G₁. Indicating that electron donating ability of rigid conjugated central core may have more effective in enhancement of charge redistribution.

Two new molecules were synthesized using octa(aminophenyl)silsesquioxane as core and benzaldehydes as chromophores. The optical properties of the two molecules were investigated.

- (1) The absorbance intensities of UV-Vis spectra of two molecules increase with the increasing conjugated degree of the molecules.
- (2) The fluorescent intensities of two dendrimers are obviously stronger than the ones of the relative chromophores, which can be attributed to the effect of non-aggregation of molecules in the solution.

Keywords: fluorescence; conjugated dendrimers; two photon absorption; octa(aminophenyl)silsesquioxane

Written by Guo Xiaozhi

Supervised by Yang Ping, Wang Xiaomei

苏州大学学位论文独创性声明及使用授权声明

学位论文独创性声明

本人郑重声明：所提交的学位论文是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不含其他个人或集体已经发表或撰写过的研究成果，也不含为获得苏州大学或其它教育机构的学位证书而使用过的材料。对本文的研究作出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人承担本声明的法律责任。

研究生签名： 邵晓雅 日期： 2005.5.16

学位论文使用授权声明

苏州大学、中国科学技术信息研究所、国家图书馆、清华大学论文合作部、中国社科院文献信息情报中心有权保留本人所送交学位论文的复印件和电子文档，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文。本人电子文档的内容和纸质论文的内容相一致。除在保密期内的保密论文外，允许论文被查阅和借阅，可以公布（包括刊登）论文的全部或部分内容。论文的公布（包括刊登）授权苏州大学学位办办理。

研究生签名： 邵晓雅 日期： 2005.5.16
导师签名： 杨平 日期： 05.05.16

第一章 绪论

§1.1 引言

21 世纪的人类社会将是一个高度信息化的社会。随着社会物质文明和精神文明的高度发展,信息不仅是社会生活中人们通信联络的纽带,更将成为创造社会财富与丰富文明生活和提高社会素质的源泉和通道。社会对信息量的要求以太比特/秒(1 T bit/s= 10^{12} bit/s)为起点呈现超越摩尔定律的爆炸性增长。

随着信息量的日益骤增,大容量和高速度的信息发展,电子学(electronics)和微电子学(microelectronics)遇到其局限性。电子是费米子,带电,自旋 $\frac{1}{2}$,具有时间不可逆性和高度的空间局域性;光子是玻色子,中性,自旋 1 \hbar ,具有时间可逆性和无空间局域性。“光子”作为信息载体由于不具有荷电性,并能以光速传输,将信息传输推向高速度、超大容量的带宽范畴,成为信息化社会中不可替代的佼佼者。光子载体较电子载体更为明显的优势表现在:①高速和多通道特性。光子器件响应时间的极限是飞秒级(10^{-14} ~ 10^{-15} s);②光子载波的频率高($\sim 10^{14}$ Hz),频带宽,信息传输容量较电磁载波($\sim 10^{11}$ Hz)要大得多;③光子存储能力极高;④光子集成途径多(器件集成和功能集成),光子集成度远高于电子集成度。非线性光学材料作为光电子技术中必不可少的关键材料,引起了人们广泛的兴趣^[1-4]。

有机非线性光学材料的发展,无论是材料的种类及性能的优秀都受到科学界的广泛关注。信息技术的支撑学科是电子学和光学;光电子学则是由电子学和光学交叉形成的新兴学科。鉴于光电子技术在未来科技领域的巨大应用潜力和广泛应用前景,研制高性能、高速度、高密度、微型化、集成化、多功能、快速响应的光电子材料与器件,是整个光电子领域的前沿课题。积极开展这一领域的研究,对我国的社会、经济、科技以及军事力量的增强具有重大的战略意义。

§1.2 有机非线性光学材料

§1.2.1 非线性光学的理论基础及应用

非线性光学 (Nonlinear Optical, 简称 NLO) 从 1961 年发现激光倍频以来已有 40 多年的历史了。正是激光的优异特性、激光与物质相互作用的特点导致了非线性光学的诞生。非线性光学的研究内容可概括为两个方面：一方面是非线性光学现象与效应的发现，理解它们的机理和规律性，发展非线性光学新技术和新材料。另一方面是非线性光学效应与技术应用到各有关领域。在线性光学范畴，入射光作用于介质引起的光学效应（如反射、折射、散射、双折射等）与入射光强成正比。这时，不同频率的入射光经与介质作用相互间不发生能量转换。非线性光学研究的现象是：当入射光与介质作用后产生的光学效应与入射光强不成正比，例如与入射光强的平方或三次方成比例。此时，不同频率的入射光经与介质作用后可以产生能量的转换。

光作用于介质产生的各种光学效应都来源于介质在光场中的极化。通常认为极化是线性的，即极化强度 P 与光波电场 E 的一次方成比例，即 $P = \chi E_0$ 它是各种线性光学效应的来源。其中比例系数 χ 为介质的极化率。事实上，极化强度 P 并不与光波电场 E 成正比，特别是当光强较大时（如用激光作光源），关于 E 的非线性项的作用就突出地显示出来，这时称介质产生了非线性极化，极化强度 P 与光波电场强度 E 之间的关系可表示为

$$P = \epsilon_0 \chi^{(1)} E + \epsilon_0 \chi^{(2)} E \cdot E + \epsilon_0 \chi^{(3)} E \cdot E \cdot E + \Lambda \quad (1.1)$$

式 (1.1) 中 ϵ_0 为真空介电常数， $\chi^{(1)}$ 、 $\chi^{(2)}$ 、 $\chi^{(3)}$ 分别为线性、二阶、三阶极化率， $P^{(1)} = \epsilon_0 \chi^{(1)} E$ 为线性极化强度， $P^{(2)} = \epsilon_0 \chi^{(2)} E \cdot E$ 和 $P^{(3)} = \epsilon_0 \chi^{(3)} E \cdot E \cdot E$ 分别为二阶和三阶非线性极化强度。其中最重要的是 $\chi^{(2)}$ 和 $\chi^{(3)}$ 项，它们分别与二阶及三阶 NLO 效应相联系。其中第一项是线性光学项，它和人们熟知的材料反射和折射等现象有关。其余各项则均与非线性光学有关。即：各种非线性光学效应分别来自上述这些非线性极化项。非线性极化率的大小反映了介质对光场非线性响应的强弱。根据对称性要求，在极化强度表达式中，电场的偶次方项在具有中心对称的介质中必须为零。与奇次方项相关的非线性效应，如三阶非线性效应在所有介质中都存在^[5]。因此二阶非线性项引起的

三波混频（倍频、和频和差频）、光学参量放大和参量震荡等；而三阶非线性项则引起光的四波混频，光的受激散射等非线性光学效应^[6-7]。对一种二阶非线性光学效应的化合物分子必须是非中心对称的，二阶光学效应包括有产生二次谐波（SHG）功能及电光效应。二次谐波产生效应可引起光的倍频，而电光效应则可引起材料在电场作用下（包括直流与射频）发生折射率的变化。利用这种效应可实现对光波强度、相位、频率、偏振以及传播方向的控制。在光电子技术中，它可广泛作为光调制器、光开关、光波导器件等，是一种十分重要的材料。这类材料可表现为有 Pockels 电光效应的材料及 Kerr 电光效应的材料等。前者的电光系数是一种三阶张量，仅存在于非整体中心对称的材料之中，而后的电光系数为四阶张量，因此不受材料整体对称性的限制。^[8]

二阶非线性光学效应产生于高度极化的 π 共扼体系，非线性光学效应与分子中键的可极化性成正比。分子水平的微观电极化强度 P 可表示为：

$$P = \mu + \alpha E' + \beta E' \cdot E' + \gamma E' \cdot E' \cdot E' + \Lambda \quad (1.2)$$

式 (1.2) 中 μ 为永久偶极矩， α 为线性可极化率， β 和 γ 分别表示二阶和三阶分子超极化率，与分子对称性密切相关， E' 为局部电场。其中 β 值决定由该分子组成的聚合物的宏观二阶非线性极化率 $\chi^{(2)}$ 的大小。^[9]

非线性光学在光学存储和光学逻辑运算等光信息处理方面显示着诱人的应用前景，使得寻找新型材料成为非线性光学这一领域研究的主要课题之一。非线性光学材料的应用主要有以下两个方面：一是进行光波频率的转换，即通过所谓的倍频、和频、差频或混频以及光参量振荡等方式，拓宽激光波长的范围，以开辟新的激光光源；二是进行光信号的处理，如进行光控制、开关、放大、计算、存储等。表 1-1 列出了非线性光学材料的用途^[10]。

与无机材料相比，有机及聚合物非线性光学材料具有以下优点：(1)有机材料种类多、易于合成。(2)有机材料易于制备成膜，有很好的化学、力学性质和热稳定性。(3)有机非线性光学效应来源于非定域 π 电子体系的极化，响应快 ($10^{-14} \sim 10^{-15}$)，为无机材料的 10^3 倍，对高速全光通讯、全光计算等十分有利。(4)一些有机物的二阶非线性极化率比已经得到的无机晶体高一至两个数量级，更有利于在小功率激光器上应用。(5)有机材料结构和性能的可变性和相关性，有利于在理论指导下进行分子设计，

通过化学合成手段改变分子的成分及结构, 获得更大的非线性光学响应。所以七十年代以来, 有机非线性光学材料引起了人们极大的兴趣。人们发现一些有机分子晶体具有很强的倍频和光电效应, 比传统的无机材料要高 2—3 个数量级, 由于有机分子的线性电光效应和二次谐波的发生仅与电子的激发有关, 不受晶格振动激发时间的限制, 其本征开关时间可以短至 10^{-14} s (无机晶体在 10^{-12} s 以下), 加上有机化合物分子结构和晶体结构的多样性, 所以根据性能要求对作为非线性光学材料的有机化合物进行分子设计和合成时具有更大的灵活性, 因此国内外对有机非线性光学材料从理论和实验上进行了大量的研究^[11-19]。由于有机及聚合物材料具有大的光学非线性响应, 所以引起了人们的极大重视, 有关研究已逐渐成为当今非线性光学材料及应用研究中极为重要的组成部分。

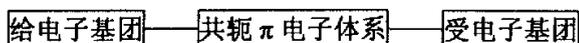
表 1-1 各种非线性光学效应及其应用

次数	效应	应用
$\chi^{(1)}$	折射率	光纤、光波导
$\chi^{(2)}$	二次谐波发生($\omega+\omega\rightarrow 2\omega$)	倍频器
	光整流($\omega+\omega\rightarrow 0$)	杂化双稳器
	光混频($\omega_1+\omega_2\rightarrow \omega_3$)	紫外激光器
	参量放大($\omega\rightarrow \omega_1+\omega_2$)	红外激光器
	Pockels 效应($\omega+0\rightarrow \omega$)	电光调制器
$\chi^{(3)}$	三次谐波发生($\omega+\omega+\omega\rightarrow 3\omega$)	三倍倍频器
	直流二次谐波发生 ($\omega+\omega+0\rightarrow 2\omega$)	分子非线性电极化率(β)测定
	Kerr 效应($\omega+0+0\rightarrow \omega$) 光学双稳器($\omega+\omega+\omega\rightarrow \omega$) 光混频($\omega_1+\omega_2+\omega_3\rightarrow \omega_4$)	超高速光开关 光学存储器、光学运算元件 喇曼分光

本论文研究属于有机非线性材料范畴，所合成的有机发光化合物的双光子吸收和发射问题均属于三阶非线性光学效应。

§1.2.2 有机非线性光学的分子光化学基础

分子材料的光学非线性的产生与其分子结构有关。有机聚合物光学材料要显示强的非线性光学特性，要求材料中所含的极性生色团分子具有大的超极化率 β 。这就要求分子必须满足条件：(1)具有非中心对称结构；(2)具有 π 电子共轭体系；(3)引入电子转移机构。因此，一般极性生色团分子具有如下基本结构：



分子内存在非定域的 π 电子， π 电子易受到外场极化，且随着 π 电子共轭体系的增大，非线性系数 β 也增大，根据电荷转移理论， β 值的大小取决于分子所含的 π 共轭体系的长短与该体系两端的电子给体与电子受体。一般来说， β 与取代基的电子给体—受体强度与共轭长度的平方成正比。^[20]

化合物分子在电磁波辐射下吸收一个光子，可引起基态分子内的一个电子被激发到激发态，并进而引起一系列不同的激发态衰变过程。这些过程可以是物理的可以是化学的。前者属于光物理研究范畴，后者则属于光化学范畴。在一个反应体系中，如存在几种不同化合物的分子，当其中之一被激发后，被激发的分子容易和另一种分子发生分子间的电子转移。特别是两分子分别具有电子给体（或受体）性质和电子受体（或给体）性质时更是这样。这种现象称之为分子间的光诱导电子转移，是许多不同的光化学反应中十分重要的一种。由研究的深入，对这类反应的反应机制、驱动力、转移途径等有关规律都有了详细的了解。如 Weller 等^[21]大量实验基础上提出经验公式为：

$$\Delta G = 23.06[E(D/D^+) - E(A^-/A) - \Delta E_{0,0} - e_0^2/a\epsilon] \quad (1.3)$$

式(1.3)中： ΔG 代表在电子转移过程中的自由能变化； $E(D/D^+)$ 电子给体D的氧化电势； $E(A^-/A)$ 为电子受体的还原电势； $\Delta E_{0,0}$ 为体系中被激物种的电子激发能； $e_0^2/a\epsilon$ 为使体系内两种离子自由基在介电常数为 ϵ 的溶剂中被驱引至相距 a 时所需的能量（一般该值约在 10^{-2} eV量级）。式中各数值均可由实验测得。因此可从该式直接

算出 ΔG 值，从而可确定该过程能否自发进行及其驱动力的大小。

上述这种分子间的电子转移也可以在分子内不同基团间发生，被称为分子内的光诱导电子转移。这类化合物要求分子内不同发色团间相互隔离，因此在激发其中一种发色团，如电子给体（受体）基团时，它就可能与另一电子受体（给体）基团间发生（通过化学键的）分子内光诱导电子转移^[22]。这类双发色团分子因发色团间相互隔离，彼此间仅有很小的互扰，因此从它们的电子光谱上可看到它们各自的特征吸收。分子内光诱导电子转移化合物除了有发色团间相互隔离的体系外，还有发色团间相互共轭的体系，后者是一类十分重要的体系，是目前研究的热点。

和分子内非共轭的电子转移体系不同，分子内共轭的电荷转移化合物在受光照激发后发生的并非“一个”电子的转移过程（或称 full electron transfer），而是发生了“部分”的电子转移（partial electron transfer）或称电荷转移（charge transfer）^[23]。这是与中心不对称的共轭分子体系的电子离域特征相联系的。它表明这类化合物分子内基团间存在着强烈的互扰作用。已经知道，在电磁场作用下（或光照下），中心不对称分子 π 电子的离域化是材料呈现出非线性光学特征的重要条件。它不仅可引起分子的强烈极化，而且还引起其基态与激发态偶极矩间产生巨大的差别。

三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 和分子三阶非线性超极化率 γ 是三阶非线性材料性能的主要指标，具有大 π 共轭结构的共轭分子有较强的光电耦合特征，增大共轭 π 体系、减少能隙，可获得较高三阶超极化率 γ 的三阶非线性光学材料。

§1.3 双光子吸收

§1.3.1 双光子光物理和光化学基本原理

双光子光物理和光化学的基本原理以光致变色反应为例，可用图 1-1，图 1-2 和图 1-3 概括说明。

在图 1-1 中，G 为物质的基态；E 为物质的激发态；I 为真实存在的中间态； $h\nu_1$ 和 $h\nu_2$ 为能量相同或不同的两个光子。这种激发过程是基于两个光子协同作用的结果，每个单独的光子作用在物质上都不会诱导形成激发态分子。通过双光子激发所得到的

激发态，既可以发生光物理变化，又可以发生光化学反应。

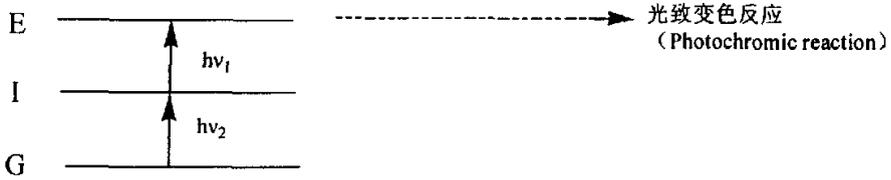


图 1-1 双光子三能级光致变色反应

在图 1-2 中, G, I, hv_1 和 hv_2 的定义与图 1-1 中的定义相同。 E_1 为最低激发态或高级振动态, 在这种状态下, 被研究的底物并不发生光致变色。 E_2 为最低激发态或高级振动态, 物质在这种状态下则发生光致变色或其他光物理和光化学过程。

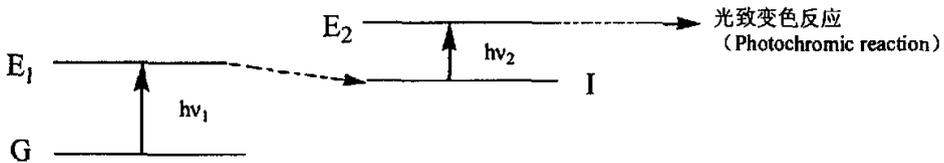


图 1-2 双光子四能级光致变色反应

在图 1-3 中, G, I, hv_1 和 hv_2 的定义与图 1-1 中的定义相同。 V 为虚拟中间态, 目前对虚拟态尚存在两种不同的理解。一种认为它是一个非常短命的状态, 只有几个飞秒; 另一种理解则认为“虚拟态”就是虚拟态, 并不真实存在, 只有当两个光子共同作用时, 才能引起物质从基态向激发态的跃迁。 hv_1 和 hv_2 的单光子能量都必须小于从基态跃迁到激发态所需的能量。

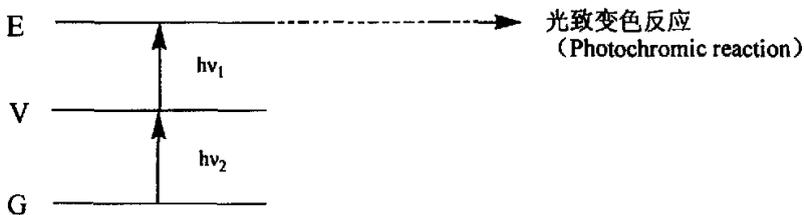


图 1-3 虚拟态作为“中间态”的双光子光致变色反应

§1.3.2 双光子吸收的研究背景

早在 1931 年, Göppert-Mayer^[24]就从理论上预言了,“在同一个量子事件中,一个原子或分子可能同时吸收两个光子”,由此导出双光子吸收(Two-Photon Absorption 即 TPA)的概念。双光子吸收就是在强激光场作用下,一个原子或分子通过一个虚中间态同时吸收两个光子而达到激发态的过程,其跃迁几率与入射光强的平方成正比,如图 1-3 所示。与通常的单光子吸收相比,它主要具有两个突出特点:(1)由于到达激发态所需的光子能量为单光子吸收所需能量的一半,因此可用红外或近红外激光做光源,提高在吸收材料中的穿透力,实现在材料的深层进行观察;(2)由于双光子吸收与入射光强的平方成正比,双光子吸收过程被紧紧地局限在两束光交汇的焦点附近的很小区域(体积数量级为 λ^3),如此小的有效作用体积不仅使双光子过程具有极其优越的空间分辨率和空间选择性,而且随后发生的诸如荧光或光化学反应过程都被局限在这个极小的体积范围内。然而,由于一般材料的双光子吸收截面很小,双光子吸收的实际应用受到限制,双光子吸收研究一直停留在基础研究水平。1990 年,美国康奈尔大学 Denk 等^[25]提出将双光子激发现象应用到共焦激光扫描显微镜中,开辟了双光子荧光显微和成像这个崭新的领域。近年来,有机双光子吸收材料在诸多领域,如:双光子激发荧光显微镜^[25]、频率上转换激光器^[26-27]、光限幅和光稳幅^[28]、三维微加工^[29]、光动力医疗^[30]等,尤其是双光子荧光显微和成像中的应用得到了广泛的关注^[31-36]。

§1.3.3 双光子吸收截面(δ)及影响因素

物质受双光子激发之后并不限于光致变色反应,所形成的激发态既可以发生光物理过程又可以发生光化学反应。

吸收截面 δ 是双光子激发现象的重要参数,它的大小反映了材料吸收双光子的本领。1961 年, Kaiser 等在 $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$ 晶体中首次观察到了双光子激发现象^[37]。

双光子吸收截面(δ)的单位定义为 GM。

$$1\text{GM}=1\times 10^{-50}\text{cm}^4\cdot\text{s}\cdot\text{photon}^{-1}\cdot\text{molecule}^{-1}$$

由于双光子吸收是材料在强光下的一种非线性过程,双光子吸收系数非常小。但

自 Göppert-Mayer 预言双光子吸收之后的四十年, 有关研究工作仍难于开展。伴随着激光技术的发现和不断改进, 1989 年 Rentzepis 等^[38]率先研究了双光子诱导光致变色反应, 并将 TPA 技术用于研究体相三维光信息存储领域。20 世纪 90 年代, 随着皮秒和飞秒激光技术的发展, Marder^[39-40]等人设计合成了一批具有大的双光子吸收系数和好的频率上转换特性的有机染料, 这使得双光子吸收材料的实际应用有了可能。

目前双光子吸收截面主要有以下几种测量方法:

①非线性透过率法^[41]。②Z-扫描技术^[42-43]。③双光子诱导荧光法。④双光子瞬态吸收光谱法^[44-45]。

§1.3.4 双光子光化学的应用及研究进展

双光子光化学的系统研究虽然只有十余年的历史, 但其应用范围却在不断扩大, 特别是具有大的双光子吸收系数的材料更具有广阔的应用前景, 可望在频率上转换激光器、光限幅和光稳幅^[46-47]、三维光信息存储^[38-39]、三维微细加工^[39]和光动力学医疗^[48]等方面获得实际应用。在大量的实验和理论研究基础上, 人们总结出有机双光子吸收材料的一些结构-性能关系, 提出了许多行之有效的设计和合成策略, 大大推动了双光子吸收应用的发展^{[28][31][33][49-52]}。

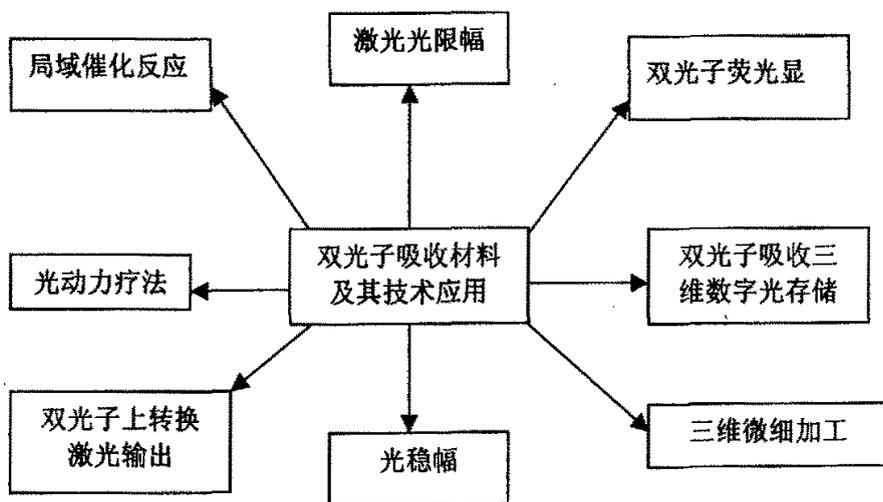


图 1-4 双光子吸收材料及其技术的应用前景

其技术方面的应用前景可以如图 1-4 表示：^[53]

研究分子结构与 δ 值之间的关系，对于设计、合成具有较大双光子吸收系数的材料是至关重要的。从目前研究的情况来看，具有强双光子吸收的有机材料主要分属于“对称型”与“不对称型”两大类。Marder 和 Prasad 等人分别从“对称电荷转移”与“不对称电荷转移”为出发点，指出：分子结构具有 D- π -D, D- π -A- π -D 或 A- π -D- π -A 构型可以提高 δ 值。并报道一类二苯乙烯类衍生物的双光子吸收截面最高可达 $1250 \times 10^{-50} \text{ cm}^4 \cdot \text{S} \cdot \text{photon}^{-1}$ 。这些研究对于强双光子吸收的有机分子材料的应用研究具有极大的开拓性。^{[11][19][39-40][54-56]}

但究竟是对称型结构的分子还是不对称型结构的分子更有利于增大分子的双光子吸收截面，这一问题最近引起了人们的关注。在国外，Kim O. K. 等人^[49]则着重于 π 电子体系的研究，发现发色团[2,3-b]噻吩并[2,3'-d]噻吩并噻吩(DTT)作为 π 体系的中心可以大大提高 δ 值。并于 2000 年报道了以三聚噻吩为 π -中心桥的 D- π -D 和 D- π -A 两类有机分子，并指出 D- π -D 型分子的双光子吸收性质明显优于 D- π -A 型分子。我们认为这可能是由于硫原子参与共轭的结果。而在国内，王筱梅等人^[7]证实了 D- π -D 的分子跃迁偶极矩(Mee')值相对较大，该类分子的双光子吸收截面要大于具有相同共轭长度的 D- π -A 分子。因此设法增大分子的第一与第三激发态的跃迁偶极矩(Mee')是提高双光子吸收截面的途径之一。

§1.4 树枝状化合物

§1.4.1 树枝状化合物的研究背景

20 世纪 80 年代中期，在美国 DOW 化学公司的实验室，Tomalia 及其同事设计、合成了一类全新的、称作树枝状化合物或树枝状大分子(dendrimer)的高分子化合物^[57]。三维结构为球形或椭球形的树枝状化合物，分子本身具有纳米尺寸。它由中心核、内层重复单元和外围端基组成(图 1-5)。内层重复单元每增加一层称作增加了一代。在结构上，树枝状化合物具有如下特点：(1)精确的分子结构；(2)高度几何对称性；(3)外围大量的官能团；(4)分子内存在空腔；(5)相对分子质量的可控性^[58-60]。树枝状化合

物的合成使化学家能够在前所未有的程度上控制所要合成大分子的特性,从而使人类在学习自然和超越自然的过程中又前进了一步。

树枝状大分子高度支化的结构和独特的单分散性使这类化合物具有特殊的性质和功能^[61]。例如:分子表面极高的官能团密度,分子的球状外形和分子内部广阔的空腔,分子粘度同分子量之间的非单调递增关系等,近年来赢得了世界范围内越来越多化学家们的强烈兴趣和普遍关注。当前,树状大分子的研究热点主要集中于以下三个方面:

- (1) 树状高分子的合成方法,即如何简便、快速、准确地合成具有设计结构的树状高分子。
- (2) 树状高分子的功能化研究,即在树状高分子合成过程中引入具有功能性的基团,使得到的树状高分子具备某些方面的性能,如:催化、药物和特种材料等。
- (3) 树状高分子用于新型超分子体系的构筑。

树枝状大分子精致对称的结构不仅给人以强烈的视觉刺激和几何美的享受,而且也将其独特的性能逐渐展示在研究者面前。作为大分子,它具有几点难能可贵的基本性能:(1) 树枝状大分子一般具有很好的溶解性,外层基团的影响尤为重要;(2) 粘度一般要远较类似链结构的线性分子小,且随着繁衍数的增加、分子量的加大,粘度先增大,经过一个极大值后又减小,这个转折往往预示分子由敞开的松散状态转为外紧内松的球形貌;(3) 树状大分子的反应活性及包络能力都与传统高分子有很大的区别。

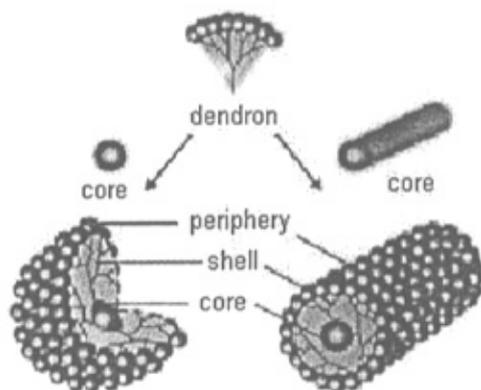


图1-5 树枝状化合物示意图

特殊的结构随着特异的性能，预示了树枝状大分子非常诱人的未来。

§1.4.2 树枝状化合物的合成

自从 Tomalia^[57]和 Newkome^[62-63]发表关于树枝状化合物的文章以来，已合成出的树枝状化合物家族超过了 100 多个^[64]。

§1.4.2.1 树枝状化合物的几种典型的合成方法

第一类为：发散合成法（divergent）

1985 年 Tomalia^[57]和 Newkome^[62]几乎在同一时间独立发表了这种由一个中心向外逐渐扩散的合成方法，即：从多官能团核心分子开始向外辐射生长。图 1-6 为发散合成法。

发散法可成功地合成高代树枝状化合物，树状物的摩尔质量成倍增加，两个反应交替在反应器中进行。过量试剂通过蒸馏除去。但也存在以下缺点：反应不完全、副反应、枝生长不完全，由此可能造成分离困难、产品不纯等缺点。

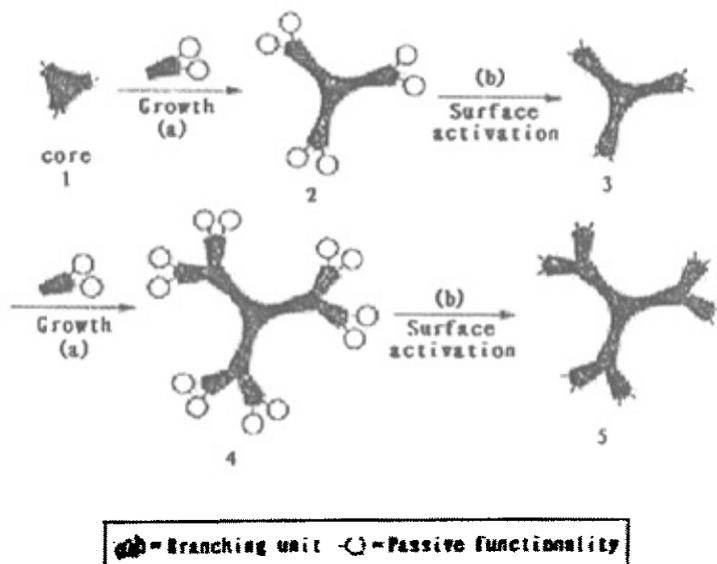


图 1-6 树枝状化合物发散合成法示意图

第二类为：收敛合成法

由于“发散法”存在上述缺点，1990年 Frechet^[65]提出“收敛法”。即反应从链末端开始，形成单分散的树状子单元，再连接到中心核分子上，每产生一代也需要二步反应。图 1-7 为收敛合成法。

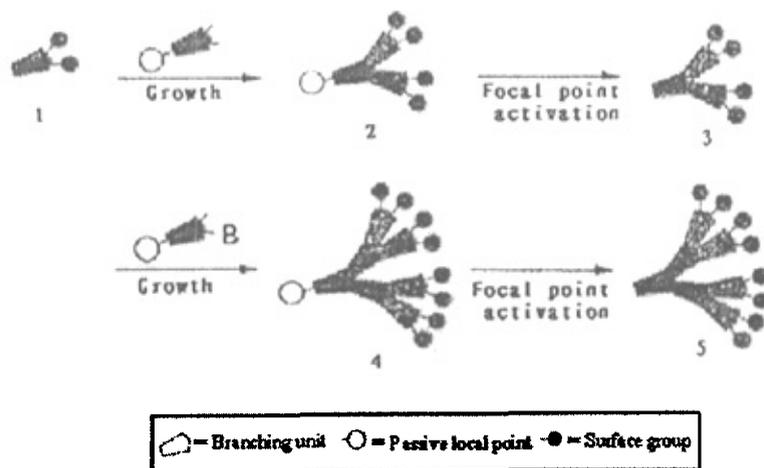


图 1-7 树枝状化合物收敛法合成示意图

第三类为：高度核心和支化单体合成法

Frechet^[66]科研小组在综合了发散法和收敛法的优点后发展起来一种新的合成方法，即高度核心和支化单体合成法。

此方法是分别合成一个高度支化的核心和一个高度支化的单体。将齐聚物预组合再连接到指定的树状化合物上，经过较少的合成步骤得到产量较高的产物。即更精细的树状化合物的合成法，如合成结构大的树状化合物。“超核”和“支单体”是与合成传统树状化合物中的核和单体相类似物。图 1-8 中第三代“楔”2 与第一代“超核”3 反应，合成第四代树状化合物 4。“支单体”1 一步得到楔 2；超核通过发散法来合成。

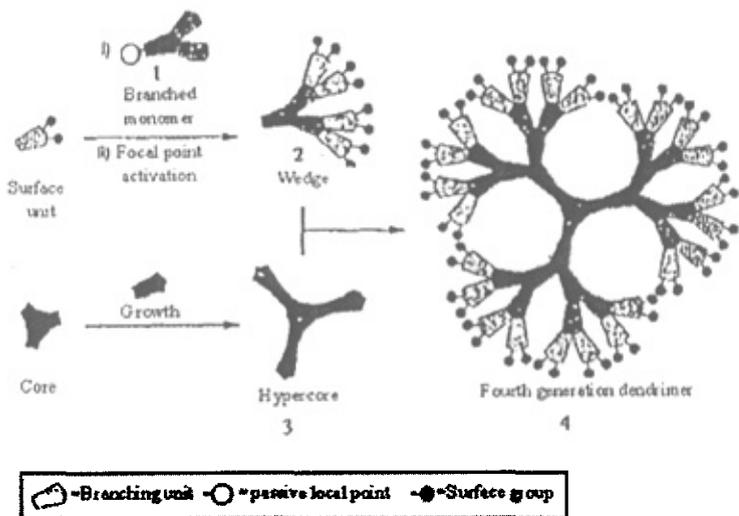


图 1-8 高度核心和支化单体合成法

第四类为：“双倍指数” 混合生长合成法

Kawaguchi 等^[67]建立的简捷快速的双倍指数混合生长合成方法，是树枝状大分子合成领域的最大突破。它的原料是一种带有双活性基团的单体，通过保护和去保护，形成两个带有活性基团的单体。这两个单体反应形成了一个具有支化结构的、同样带有双活性基团的单体。重复上面的反应过程，最终得到了一种高度支化的树枝状大分子，见图 1-9。

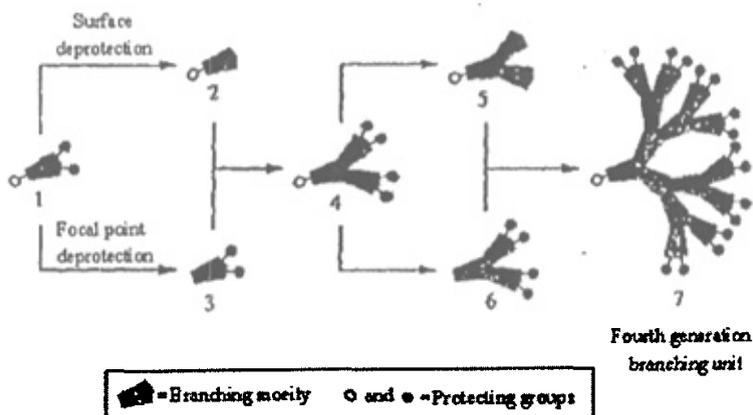


图 1-9 双倍指数的混合增长法

更精细地、用较少的步骤（仅通过两次或三次循环反应）建造大的树状化合物；更重要的是树枝能按照发散法或收敛法合成所需要的方向生长；避免这两种方法的缺点，吸收了它们的优点。

§1.4.2.2 枝状有机发光化合物

按材料结构可大致将有机发光化合物分为以下三类：(1)具有刚性结构的芳香稠环化合物；(2)具有共轭结构的分子内电荷转移化合物；(3)某些金属有机配合物，这一类有时归为无机化合物。其中(2)类材料使目前研究的最为广泛和活跃的一类，成为有机发光材料研究的主流。

具有共轭结构的分子内电荷转移化合物是一类具有很好辐射衰变能力的发光化合物，因为这一类材料当其吸收光被激发而处于激发态时，分子内原有的电荷分布发生分子内光诱导电荷转移，引起分子极化，使其电荷密度分布主要集中于分子两端，易发生光异构化反应，因此成为一类较高 Φ_f 值的化合物。

例如国内王筱梅等人所作的一些典型的枝状化合物：三(4-正丁氧基苯乙烯基)三苯胺(T3)；2,8-双(4'-三苯胺乙烯基)硫杂蒽(ST-G1)；2,8-双{4'-二[4'',4''']-(p-正丁氧基苯乙烯基)]-三苯胺乙烯基}硫杂蒽(ST-G1')和2,8-双[4'-二(-4'',4''')-p-三苯胺乙烯基]-三苯胺乙烯基}硫杂蒽(ST-G2)等。研究表明：这些具有大 π 共轭中心的有机分子一般具有很好的光致发光性质，在适当的条件下具有较强的分子内电荷转移能力，表现出如双光子吸收、上转换发射等独特的光电性能。同时均具有大的双光子吸收截面(δ_{TPA})，且随着分子共轭度的增大，双光子吸收截面随之增大。刚性平面的电荷转移中心的化合物对提高 δ_{TPA} 值更为有利。刚性平面的电荷转移中心的对称分子增加其共轭度是提高这类分子的双光子吸收截面(δ_{TPA})的一个有效方法。

实验表明：这些枝状分子都具有良好的光致发光性能，最大发射波长主要在蓝光波段，视觉效果明显。随着溶剂极性的增大，最大发射波长均不同程度地发生红移，而荧光发射强度却表现不同。^[68-69]

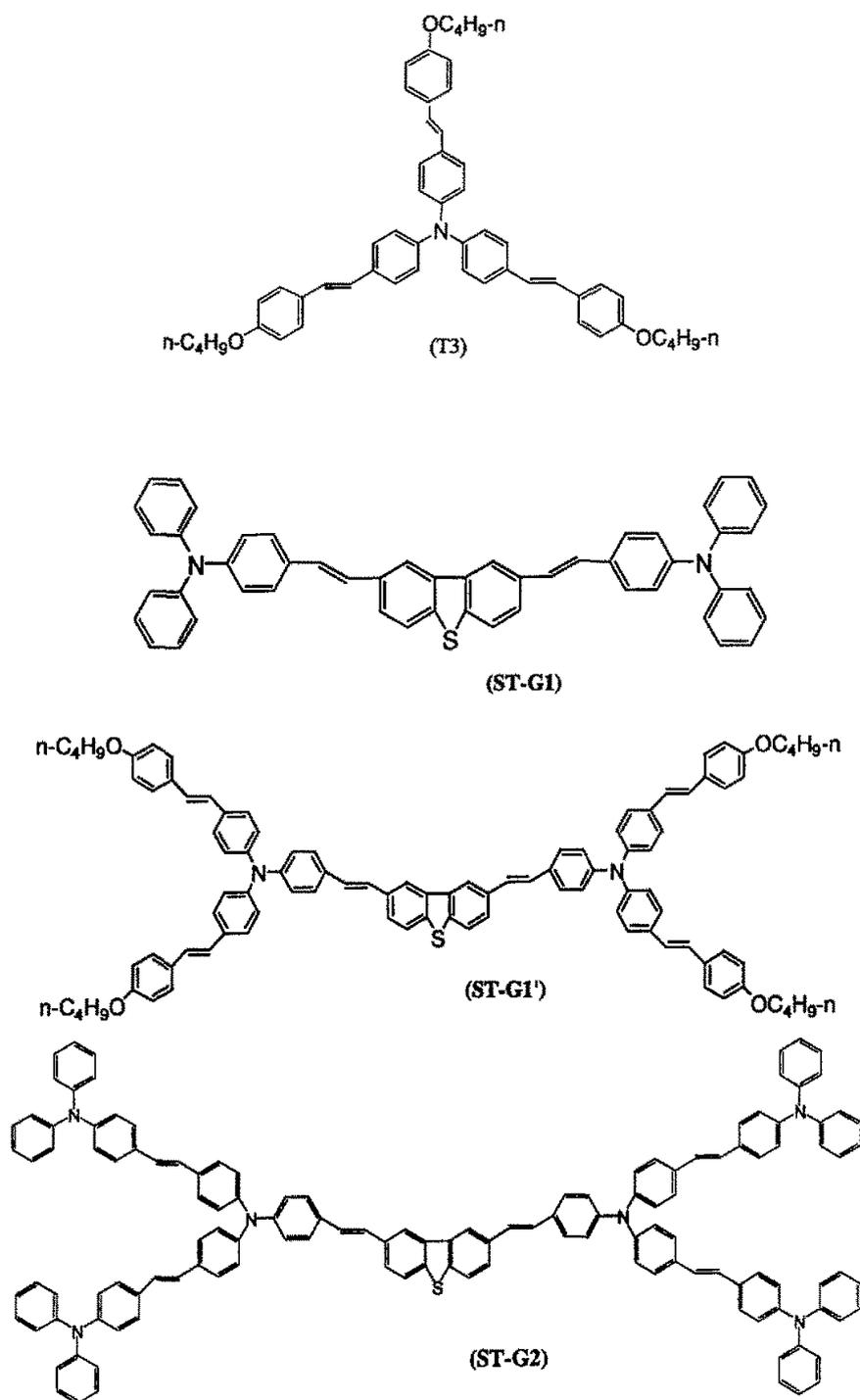


图 1-10 化合物 T3, ST-G1, ST-G1' 和 ST-G2 的分子结构

但研究也发现, 通常的有机光功能化合物, 在增大共轭结构的同时, 这些光功能基团彼此间极易聚集, 从而导致光功能化合物的“凝聚作用”。即: 由于发光物质的聚集, 使得物质的荧光强度不但没有增大, 相反却降低。若将这些好的发光材料作为“枝”, 以可连接这些枝状物的化合物作为“核”, 这样利用“核”独特的空间位阻, 使这些光功能基团彼此间难以聚集, 从而克服因光功能化合物的“凝聚作用”所带来的负效应。则既可以实现在增大光功能化合物共轭度的同时, 增大其荧光强度。

本论文正是基于这一思路, 以八氨基苯立方硅氧烷作为“核”, 连接其他的共轭发光材料作为共轭“枝”, 对合成物质进行紫外-可见吸收和单光子荧光等表征。

§1.4.3 树枝状化合物的应用

因为树枝状化合物所具有的特殊结构和性质, 进入二十世纪九十年代以来, 人们逐渐地把研究从各种各样树枝形聚合物的合成与表征向其特殊功能和特殊应用的研究上转移。化学家、材料学家和生物学家们发表的论文以指数形式增加, 研究内容涉及到主客体化学、催化化学、生物医学、分析化学、传感器、电致发光器件等众多方向, 已经成为当前最活跃的研究领域之一。如何设计、合成出新型结构的以及具有特殊功能和特殊应用的树枝状化合物, 是合成化学家面临的挑战。

(1) 树状化合物自组装液晶, 自组装层和薄膜; (由于树枝形聚合物具有相同的大小、可控的表面官能团、良好的化学稳定性等特点, 是制备 LB 单层膜、自组装单层膜 (SAMs)、铸膜、胶体以及纳米原子簇的良好材料) (2) 在分析中可用于电动色谱、离子交换色谱、免疫分析; (3) 在生物与医学中, 用于树状成像造影剂、硼中子捕获治疗 (BNCT) 剂、基因治疗病毒载体、免疫制剂等。(4) 在光化学分子器件中的应用。大量带有给体和受体基团的光捕集线性共聚物, 或带有天线效应的聚合物。由于这些聚合物的无规线团结构, 分子内和分子间的相互作用形成的激态复合物, 不可避免地导致低效能量传输。由于许多吸收单元合作为反应中心受体基团的空间位置、荧光阱发光空穴和骨架单元的刚性是可以控制的, 因此树枝形聚合物适合于实现高效的能量传输。更重要的是, 具有能量梯度的聚合物体系能够进行定向、垂直的激态能量传输。

树枝形聚合物材料科学是一门综合性的前沿交叉学科,它涉及拓扑学、分形几何、合成化学、超分子化学、高分子物理学等以及与应用相关的电学、磁学、光学、医学等众多学科领域。树枝形聚合物材料是材料科学领域里的一颗“新星”。

§1.5 本课题的目的和研究内容

有机分子具有结构多样性和易裁减性,可以结合分子设计和有机合成,得到具有某些特定性能的新型化合物。近年来,随着电荷转移有机化合物溶液双光子荧光以及电荷转移的有机化合物晶体的高亮度双光子荧光相继报道,促进了有机荧光材料的制备、构效关系以及双光子效应的应用等研究。

大 π 共轭的电荷转移化合物一般都具有较强的发光性能,可作为有机光电功能材料,这些化合物的广泛应用都与它们的光诱导电荷转移性质密切相关。但研究也发现,通常的有机光功能化合物,在增大共轭结构的同时,这些光功能基团彼此间极易聚集,从而导致光功能化合物的“凝聚作用”。选择以可连接这些枝状物的化合物作为“核”,利用“核”独特的空间位阻,使这些光功能基团彼此间难以聚集,从而克服因光功能化合物的“凝聚作用”所带来的负效应。则既可以在增大光功能化合物共轭度的同时,增大其荧光强度。因此研究它们的光学性能,以期从分子水平上认识分子发光行为,对于理解它们的功能性质和应用探索都是十分重要的。本文所合成的新型有机发光分子都未曾有过文献报道。

本论文主要做了以下研究:

1. 用平面性和刚性良好的氮杂芴(咔唑)和硫杂芴(二苯并噻吩)为电荷中心,在“D-A- π -A-D”和“D- π -D”结构框架下,合成三个具有大共轭结构的新型分子,并测定其结构,研究它们的单光子和双光子性能。

比较不同化合物的吸收波长和发光强度随溶剂极性的变化,并从电荷有效转移角度分析其双光子吸收截面和荧光发射截面的大小。

2. 本论文首次选用八氨基苯立方硅氧烷为“核”,利用席夫(Schiff)碱反应合成了一组以立方硅氧烷为母体的化合物。并对其进行紫外-可见、单光子荧光等表征。根据分子设计思想,利用立方硅氧烷独特的空间位阻,使“枝”上的光功能基团彼此间

难以聚集，以克服光功能化合物因“凝聚作用”所带来的负效应。

参考文献

1. Zyss J., Chemla D. S., in "Nonlinear optical properties of organic molecules and crystal", ed. D. S. Chemla and J. Zyss, (Academic, Orlando, Fla., 1987) Vol.1: 24
2. Eaton D. F, in "Materials for Nonlinear Optics, Chemical Perspectives" ed. S. R. Marder; John E. Sohn and Galen D. Stucky, (ACS Symposium Series 445, 1991), 128
3. Garro A. F.; Singer K. D. and Teng C. C., in "Nonlinear Optical Properties of Organic and Polymeric Materials", ed., D. J. Williams, ACS Symposium Series 233, American Chemical Society, Washington DC, 1983, 1
4. Hong M., Alex K. Y. Jen, Functional Dendrimers for Nonlinear Optics, *Advanced Materials*, 2001, 13, No. 15: 1201
5. 叶佩弦, 司金海。有机聚合物的非线性光学, *物理*, 2000, 29(6): 344
6. 马如璋, 蒋民华, 徐祖雄, 功能材料科学, 冶金工业出版社, 1998, 11
7. 王筱梅, 博士论文, 2001, 山东大学, 济南
8. 蒋民华, 晶体物理, 山东: 山东科学技术出版社, 1980
9. 张志刚, 吴洪才, 高潮。非线性光学有机聚合物材料研究进展, *化工新型材料*, 2003, Vol. 31, No.12
10. 和田达夫, 日本の科学と技術, 1986, 27, 31
11. Zhao C. F., Park C. K., Prasad P. N., et al. *Chem. Mater.* 1995, 7: 1237
12. Marder S. R., Beraten D. N., Cheng L. T., *Science*, 1991, 252: 103
13. Chung S. J., Kim K. S., Prasad P. N., Cooperative Enhancement of Two-Photon Absorption in Multi-branched structure, *J. Phys. Chem. B*, 1999, 103: 10471-10475
14. Chi C. K., Man S. W., Synthesis and Luminescence of Distyryl-stilbenes with Asymmetrically Substituted Functionalized dendrons., *Chem. Mater.*, 2002, 14, 3158-3166
15. 王志刚, 周毅, 刘祖愉, 王向荣。有机荧光颜料的制备方法。 *塑料工业*, 1995, 2: 15-18
16. Devadoss C., Bharathi P., Moor J. S., *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118: 9635-9644
17. Jiang D. L., Aida T., *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120: 10895-10901

18. 王筱梅, 周玉芳, 刘志强, 蒋民华等. 中国科学(E), 2002, 32(1): 20
19. Chung S. J., Lin T. C., Prasad P. N., et al. Two-Photon Absorption and Excited-State Energy-Transfer Properties of a New Multi-branched Molecule., *Chem. Mater.* 2001, 13: 4071-4076
20. 陈钢进, 应用于非线性光学技术中的极化聚合物材料, 浙江师大学报(自然科学版), 1999, Vol. 22, No.4
21. Rehm D, Weller A. Kinetics of fluorescence quenching by electron and hydrogenatom transfer. *Isr. J. Chem.*, 1970, 8: 259
22. Okada T, Fujita T, Intermolecular electron donor-acceptor interaction in the excited state of (anthracene)-(CH₂)_n-(N,N-dimethylaniline)systems., *Chem. Phys. Lett.*, 1972, (14): 563
23. Rettig W., Twisting relaxation and dual fluorescence of p-(N,N-dialkylamino) benzo-Nitrile, *Angew. Chem. Int. ED. Engl.*, 1986, (25): 971
24. Goppert-Mayer. *M. Ann. Phys.*, 1931, 9: 275-294
25. Denk W, Strickler J, Webb W. *Science*, 1990, 248: 73-76
26. He G S., Yuan L., Cui Y. P., et al. *J. Appl. Phys.*, 1997, 81(6): 2529-2537
27. He G S., Xu G. C., Prasad P. N., et al. *Opt. Lett.*, 1995, 20(5): 435-437
28. Spangler C. W., *J. Mater. Chem.*, 1999, 9: 2013-2020
29. Zhou W. H., Kuebler S. M., Braun K. L., et al. *Science*, 2002, 296: 1106-1109
30. Fisher A. M. R., Murphree A. L., Gomer C. J., *Laser Surg. Med.*, 1995, 17: 2-31
31. Albota M., Beljonne D., Brédas J. L., Ehrlich J. E., Fu J. Y., Heikal A. A., Hess S. E., Kogej T., Levin M. D., Marder S. R., McCord-Maughon D., Perry J. W., Röckel H., Rumi M., Subramaniam G., Webb W. W., Wu X. L., Xu C., *Science*, 1998, 281, 1653
32. Shen Y. Z., Jakubczyk D., Xu F., Swiatkiewicz J., Prasad P. N., *Appl. Phys. Lett.*, 2000, 76, 1
33. Ventelon L., Charier S., Moreaux L., Mertz J., Blanchard-Desce M., *Angew. Chem., Int. Ed.* 2001, 40, 2098
34. Helmchen F., Denk W., *Curr. Opin. Neurol.*, 2002, 12, 593

35. Huang Z. L., Li N., Lei H., Qiu Z. R., Wang H. Z., Zhong Z. P., Zhou Z. H., *Chem. Commun.*, 2002, 20, 2400
36. Liu Z. Q., Fang Q., Wang D., Xue G., Yu W. T., Shao Z. S., Jiang M. H., *Chem. Commun.*, 2002, 23, 2900
37. Kaiser W., Garret C GB, *Phys. Rev. Lett.*, 1961, 7: 229-231
38. Parthenoponlosda, Rentzepism. Three-Dimensional Optical Storage Memory, *Science*, 1989, 245: 844
39. Cumpston B. H., Marder S. R., et al. Two-Photon Polymerization initiators for three dimensional optical Data Storage and Microfabrication, *Nature*, 1999, 398: 51
40. Albota M., Beljonne D., Bredsa J. L., et al. Design of Organic Molecular with Large Two-Photon-Absorption Cross Cections, *Science*, 1998, 281: 1653-1656
41. Boggess T. F., Bohnert K. M., Mansour K., et al. *IEEE J. Quant. Electron.*, 1986, 22: 360-368
42. Sheik B. M., Said A. A., Van E. W., *Stryland. Opt. Lett.*, 1989, 14: 955
43. Sheik B. M., Said A. A., Wer T. H., et al. *IEEE J. Quant. Electron.*, 1990, 26: 760
44. Oulianov D. A., Tomov I. V., Dvornikov A. S., et al. *Opt. Commun.*, 2001, 191: 235-343
45. 何国华, 王刚, 叶莉华, 崔一平, 双光子吸收截面的测量方法, *激光杂志*, 2003, Vol. 24, No. 6
46. Ehrlichje, Mardersr, et al. Two-photon Absorbing for Biological Imaging, *Opt. Lett.*, 1997, 22: 1843
47. Meshaleinyp, Alfirmovee, et al. Two-photon Absorption Cross Section of Deoxyribonucleotides and DNA, *Quantum Electronics*, 1999, 29: 1066
48. Stricklerjh, Webbww, Two-photon Excitation if Laser Scanning Fluorescence Microscopy, *SPIEProc*, 1990, 107: 1398
49. Kim O. K., Lee K. S., Woo H. Y., Kim K. S., He G. S., Swiatkiewicz J., Prasad P. N., *Chem. Mater.*, 2000, 12, 284
50. Abbotto A., Beverina L., Bozio R., Bradamante S., Ferrante C., Pagani G. A., Signorini

- R., *Adv. Mater.*, **2000**, *12*, 1963
51. Rumi M., Ehrlich J. E., Heikal A. A., Perry J. W., Barlow S., Hu Z. Y., McCord-Maughon D., Parker T. C., Röckel H., Thayumanavan S., Marder S. R., Beljonne D., Brédas J. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 9500
52. 任爱民, 封继康, 郭景富, 张锁泰, 程红, *化学学报*, **2001**, *59*, 2216
53. 樊美公, 王聪敏, 潘桂兰, 陈懿, *双光子光化学*, *山西大学学报(自然科学版)*, **2002**, *25(2)*: 185-189
54. He G S., Jayant D., Prasad P. N., et al. *Optical Letters*, **1995**, *20*: 2393
55. Goldner P., Pelle F., *Optical Mater.*, **1996**, *5*: 239-249
56. Chung S. J., Lin T. C., Prasad P. N., et al. *J. Phys. Chem. B.*, **1999**, *103*: 10741-10745
57. Tomalia D. A., Baker H., Dewald J., A new class of polymers: starburst-dendritic macro-molecules, *Polym. J.*, **1985**, *17*: 117-132
58. Dykes G M., Dendrimers: a review of their appeal and applications, *J. Chem. Technol. Biot.*, **2001**, *76*: 903-918
59. Zeng F. W., Zimmerman S. C., Dendrimers in supramolecular chemistry: From molecular recognition to self-assembly, *Chem. Rev.*, **1997**, *5*: 1681-1712
60. Astruc D., Chardac F., Dendritic catalysts and dendrimers in catalysis, *Chem. Rev.*, **2001**, *9*: 2991-3023
61. Tomalia D. A., Naylor A. M., Goddard W. A., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1990**, *29*: 138-175
62. Newkome G R., Yao Z. Q., Baker G R., et al. Micelles. Part 1. Cascade molecules: a new approach to micelles. A [27]-arborol, *J. Org. Chem.*, **1985**, *50*: 2003-2004
63. Newkome G R., Yao Z. Q., Baker G R., et al. Chemistry of micelles series. Part 2. Cascade molecules. Synthesis and characterization of a benzene [9] 3-arborol, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*: 849-851
64. Esfand R., Tomalia D. A., Poly(amidoamine) (PAMAM) dendrimers: from biomimicry to drug delivery and biomedical applications, *Drug Discov. Today*, **2001**, *6*: 427-436
65. Hawker C. J., Frechet J. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*: 7638-7647

66. Wooley K. L., Hawker C. J., Frechet J. M., *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, 113: 4252-4261
67. Kawaguchi T., Walke K. L., Wilkins C. L., et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 117: 2159-2165
68. 杨天赦, 杨平, 王筱梅, 施琴芬, 蒋宛莉, 吴正颖, 孙庭, 三苯胺多枝化合物光谱性能的研究, *感光科学与光化学*, 2004, Vol. 22, No. 1: 4-9
69. Wang X. M., Yang T. S., Yang P., Shi Q. F., Jiang W. L., Xie H. D., Synthesis of New Multibranch Chromophores with Strong Light-emitting in Solution and in PMMA Film, *Chinese Chemistry Letter*, Vol. 14, No. 11, 1135-1138, 2003.

第二章 2,8-二[(2,4'-乙氧基苯基-5,4'-苯乙烯基)-1,3,4-噁二唑]-N-乙基咪唑的合成与及其双光子性能

§ 2.1 引言

从1931年, Göppert-Mayer 从理论上预言介质发生“双光子吸收”的可能性^[1]后;六七十年代, 高能量脉冲激光的出现, 人们发现有机染料 Rhodamine 6G 分子在激光照射下, 发出接近于吸收光子频率两倍的上转换激射, 进一步从实验证明了双光子吸收的存在, Mayer 的预言得以证实。但多数材料的双光子吸收截面不大, 这一效应未能得到应用。1990年, Denk 等^[2]提出将双光子激发现象应用到共焦激光扫描显微镜中, 并用 630 nm 激光激发, 获得了分辨率达 200 nm 的猪肾细胞分裂期染色体的双光子荧光像, 从而开辟了双光子荧光显微和成像这个崭新的领域。九十年代中期, 发现二苯乙烯吡啶盐 (ASPP) 的双光子吸收截面 (δ) 数值比 Rhodamine 6G 的双光子吸收截面 (δ 值) 高出 2 个数量级并首次在其溶液中获得 800 nm 激光泵浦、效率为 2.3% 的 555 nm 的激光输出^[3]。1998年, Prasad 等报道以芴为“ π ”中心, 两端分别接上供、拉电子基团的芴衍生物, 得到具有很强的双光子吸收的物质, 在激光限幅方面有了广泛的应用前景^[4]。同年, Marder 等在 Science 和 Nature 上报道了“对称电荷转移”化合物具有大双光子吸收截面, 可作为双光子聚合引发剂用于三维微加工、光子晶体的制作^[5], 在实现高密度三维光信息存储方面迈出了实用性的一步, 这些发现在科学界引起了极大的兴趣^[6-8]。随着皮秒、飞秒激光技术的发展以及一些大双光子吸收截面、高上转换发射的新型有机/高分子材料的相继问世^{[2,3,5] [9-13]}, 吸收效应可望首先在频率上转换激光器和双光子荧光显微/成像方面获得实际应用^[14-15]。若采用传统的荧光物质如罗丹明、荧光素等作为双光子荧光发射体, 但其双光子的吸收截面小。因此, 寻找具有高荧光量子产率和大双光子吸收截面的有机材料是使双光子荧光显微/成像方面获得实际应用的关键之一。

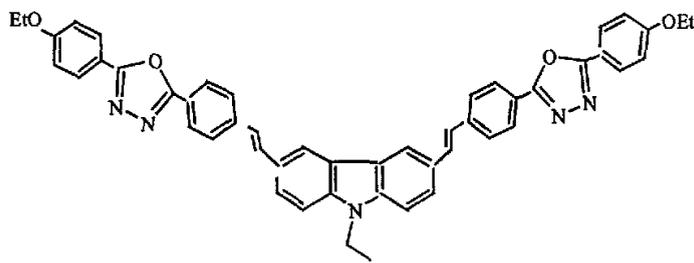
由于氮杂芴具有芴环良好的平面性和刚性, 同时所含的吡咯环在电荷分离过程中表现出比苯环低的芳香稳定化作用^[16], 使其具有较好的电荷转移特性导致了优良的光

电效应和大非线性光电响应。本章选择氮杂芴为分子内电荷转移“桥”，以含有噁二唑单元为端基，合成了具有“D-A- π -A-D”结构特征的目标分子：2,8-二[(2,4'-乙氧基苯基-5,4'-苯乙烯基)-1,3,4-噁二唑]-N-乙基咪唑（记为 NO-G1），研究了其在普通光和超快激光辐照下的光谱行为。根据飞秒钛宝石激光器泵浦下样品溶液的双光子荧光光谱，计算出双光子吸收截面，讨论了分子结构对其单、双光子吸收与荧光行为影响。

此外，本章还研究了另一新化合物：2,8-双(4'-三苯氨基乙烯基)-N-乙基氮杂芴（NT-G1）的光学性能。NT-G1 具有以氮杂芴（咪唑）为“桥”，以三苯胺为端基的“D- π -D”结构特点。本章比较地研究了 NO-G1 和 NT-G1 两者的构效关系。

§ 2.2 NO-G1 和 NT-G1 发光化合物的合成

用平面性和刚性良好的氮杂芴（咪唑）作为 π -中心，通过一系列反应合成了具有强双光子吸收的化合物：2,8-二[(2,4'-乙氧基苯基-5,4'-苯乙烯基)-1,3,4-噁二唑]-N-乙基咪唑（记为 NO-G1），结构见图 2-1：



NO-G1: "D-A- π -A-D"

图 2-1 NO-G1 分子的结构式

§ 2.2.1 主要化学药品和仪器

氮芴（AR）购自 Acros 公司，三苯基膦、碘化钾、薄层层析硅胶等试剂均为市售分析纯药品，N,N-二甲基甲酰胺（DMF），溴乙烷（AR），甲苯，四氢呋喃（THF），1,4-二氧六环等分析纯试剂使用前均经重新蒸馏，叔丁醇钾为实验室自制。

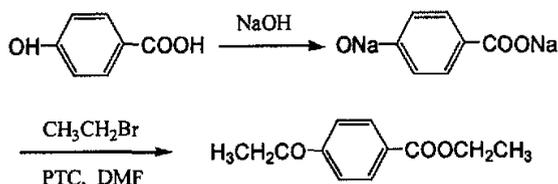
GCT-TOF 型核磁共振仪；INOVA400 (EI) 质谱仪和 MALDI-TOF-TOF 电子冲击 (Mode laser) 质谱仪。

§ 2.2.2 实验部分

§ 2.2.2.1 溴乙烷处理

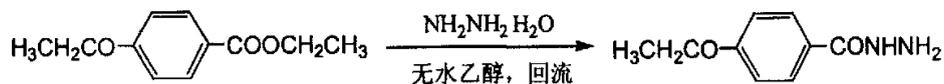
取 AR 的溴乙烷于分液漏斗中，在搅拌下逐滴加入适量的浓硫酸（以除去乙醚、水、乙醇等杂质），溶液明显分层。用分液漏斗分去硫酸层（下层），收集上层的有机层。将硫酸处理后的溴乙烷转入蒸馏烧瓶中，接受器浸没在冰水混合物中。收集 35-40 °C 的馏分。

§ 2.2.2.2 4-乙氧基苯甲酸乙酯的制备



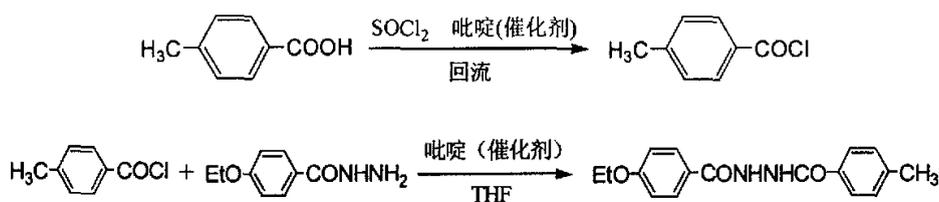
称取一定量的 4-羟基苯甲酸钠（4-羟基-苯甲酸与氢氧化钠溶液中和、除水、干燥、研细制得）和溴乙烷的混合物于 80mL 干燥的 DMF 回流 4h，反应前加入十六烷基三甲基溴化铵（PTC）微量。反应结束后，蒸馏除去溶剂，冷却至室温。用少量的饱和食盐水，少量多次的洗涤产物，干燥。得到白色产物(42 g)，产率为 98.6%。¹H NMR: (CDCl₃, ppm): δ 1.435-1.359 (m, 6H, 2CH₃), 4.003-4.055 (q, 2H, J = 6.9Hz, CH₂), 4.269-4.327 (q, 2H, J = 7.7Hz, CH₂), 6.867, 6.889 (d, 2H, J = 8.8Hz, Ar-H), 8.006, 7.988 (d 2H, J = 7.2Hz, Ar-H).

§ 2.2.2.3 4-乙氧基苯甲酸酰肼



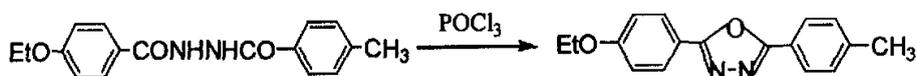
将 4-乙氧基苯甲酸乙酯(40 g, 0.21 mol)、水合肼(31 g, 0.62 mol)混合, 无水乙醇溶剂, 搅拌、回流一定时间后, 蒸馏除去溶剂。冷却至室温, 后将其倾入水中, 抽滤。可以得到 18.9 g 的白色产物。Mp: 125~128°C, Mass spectrum: m/z 180.09(M^+), 150.03, 121.86, 93.03.

§ 2.2.2.4 1-(4-甲基苯甲酰基)-2-(4-乙氧基苯甲酰基)-肼



在三口圆底烧瓶中, 加入一定配比的 4-甲基苯甲酸和 SOCl_2 。在吡啶的催化下反应得到 4-甲基苯甲酰氯。反应结束后, 除去过量的 SOCl_2 , 并将反应器冷却至室温。再将溶有 4-乙氧基苯甲酸酰肼和吡啶的 THF 溶液缓慢滴加到反应瓶中, 搅拌 4 h, 将混合物倾入冰水中。中和、过滤、水洗。后在乙醇中重结晶, 置于真空干燥, 得到目标产物, 重 8.3 g (产率为 26.4%)。Mp: 122~124°C, Mass spectrum: m/z 298.13 (M^+), 280.12, 149.06, 91.05. ^1H NMR (CDCl_3 , ppm): δ 1.445-1.477 (t, 3H, $J = 6.4\text{Hz}$, CH_3), 4.086-4.140 (q, 2H, $J = 7.2\text{Hz}$, CH_2), 2.437 (s, 3H, CH_3), 7.002, 7.023 (d, 2H, $J = 8.4\text{Hz}$, Ar-H), 7.319, 7.337 (d, 2H, $J = 7.2\text{Hz}$, Ar-H), 8.001, 8.019 (d, 2H, $J = 7.2\text{Hz}$, Ar-H), 8.051, 8.072 (d 2H, $J = 8.4\text{Hz}$, Ar-H).

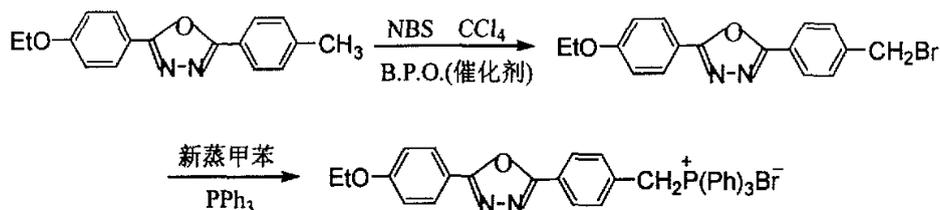
§ 2.2.2.5 2-(4-甲基苯基)-5-(4-乙氧基苯基)-1,3,4-噁二唑



取 1-(4-甲基苯甲酰基)-2-(4-乙氧基苯甲酰基)-肼和 90 mL 的 POCl_3 加入圆底烧瓶中, 在氮气保护下回流 6 h, 将其冷却至室温。反应混合物缓慢的转入冰水中, 用稀 NaOH 溶液中和。将沉淀过滤、蒸馏水洗涤; 再用无水乙醇重结晶, 真空过夜干燥。得到产物 4.3 g (产率为 54.2%)。Mp: 129~132°C. Mass spectrum: m/z 280.32 (M^+),

252.09, 149.06, 119.04, 76.03. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , ppm): δ 1.449-1.485 (t, 3H, $J = 7.2\text{Hz}$, CH_3), 4.097-4.147 (q, 2H, $J = 6.7\text{Hz}$, CH_2), 2.445 (s, 3H, CH_3), 7.009, 7.020 (d, 2H, $J = 8.4\text{Hz}$, Ar-H), 7.326, 7.344 (d, 2H, $J = 7.2\text{Hz}$, Ar-H), 8.008, 8.026 (d, 2H, $J = 7.2\text{Hz}$, Ar-H), 8.058, 8.079 (d 2H, $J = 8.4\text{Hz}$, Ar-H).

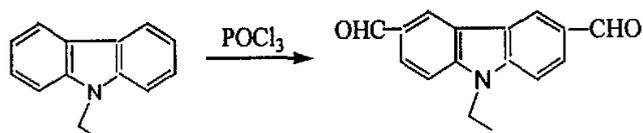
§ 2.2.2.6 [2-(4-溴甲基)苯基-5-(4-乙氧基苯基)-1,3,4-噁二唑]三苯基磷



配有电磁搅拌和球形冷凝管的两口圆底烧瓶中，加入2-(4-甲基苯基)-5-(4-乙氧基苯基)-1,3,4-噁二唑、N-溴丁二酰亚胺(N.B.S.)和催化量的过氧化苯甲酰(B.P.O.)。以四氯化碳为溶剂，在氮气保护下回流反应。当反应液上层有白色固体出现，预示着反应结束。将反应混合物冷却至室温，抽滤除去橙色杂质。减压旋转蒸发除去溶剂四氯化碳；用正己烷洗涤粗产物多次，得到浅黄色的固体2-(4-溴甲基)苯基-5-(4-乙氧基苯基)-1,3,4-噁二唑4.4 g (产率为80.0%)。Mp: 104~108℃。

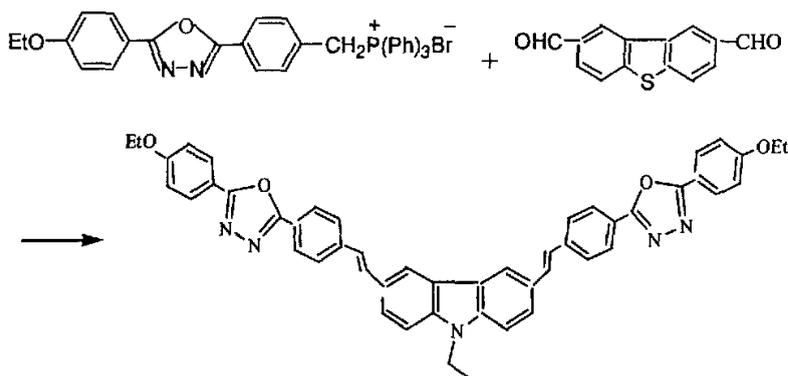
然后在所得的产物中，逐滴加入三苯基磷甲苯溶液，反应回流4小时。冷却至室温，过滤。将所得产物在乙醇中重结晶，得3.0 g白色晶体。Mp: >200℃。 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , ppm): δ 1.442-1.474 (t, 3H, $J = 6.4\text{Hz}$, CH_3), 4.067-4.118 (q, 2H, $J = 6.8\text{Hz}$, CH_2), 5.722, 5.759 (d, 2H, $J = 14.8\text{Hz}$, CH_2), 6.932, 6.953 (d, 2H, $J = 8.4$, Ar-H), 7.342, 7.360 (d, 2H, $J = 7.2$, Ar-H), 7.626-7.847 (m, 17H, Ar-H), 7.884, 7.906 (d, 2H, $J = 8.8$, Ar-H).

§ 2.2.2.7 N-乙基-2,8-氮杂芴二醛的合成



参照文献合成^[17]。产率53%。Mass spectrum (TOF EI): m/z 251. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , ppm): δ 1.463-1.500 (t, 3H, $J=7.4$ Hz, CH_3), 4.402-4.455 (q, 2H, $J=7.1$ Hz, CH_2), 7.487-7.508 (d, 4H, $J=8.4$ Hz, Ar-H), 8.620 (s, 2H, Ar-H), 10.112 (s, 2H).

§ 2. 2. 2. 8 2,8-双[2-(4'-乙氧基苯基)-5-(4'-苯乙烯基)-1,3,4-噁二唑]-N-乙基氮杂芴 (NO-G1)



在无水无氧的条件下,将化学计量式配比的N-乙基-2,8-氮杂芴二醛和[2-(4-溴甲基)苯基-5-(4-乙氧基苯基)-1,3,4-噁二唑]三苯基磷和适量强碱混合物(如叔丁醇钾等)加入到1,4-二氧六环的圆底烧瓶中,回流反应。观察到反应物颜色逐渐由浅黄色变为深橙色,标志着反应完成。除去溶剂,冷却至室温,再将其倾入到热水中。收集沉淀、过滤,再用无水乙醇洗涤。氯仿重结晶得到黄色固体(NO-G1),产率为44%。Mp: 168~171 $^{\circ}\text{C}$. $\nu(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ 2970.70, 2919.49, 1611.56, 1494.34, 1254.61, 1174.16, 47.94 (trans-CH=CH). Mass spectrum: m/z 775.3 (M^+), 789.3 ($+\text{Na}^+$). $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) (ppm): δ 1.462-1.497 (t, 6H, $J = 7.0$ Hz, 2 CH_3), 4.083-4.139 (q, 4H, $J = 7.5$ Hz, 2 CH_2), 7.048, 7.254 (d, 4H, $J = 8.4$ Hz, Ar-H), 7.325, 7.346 (d, 2H, $J = 8.4$ Hz, Ar-H), 7.411 (d, 2H, $J = 8.0$ Hz, Ar-H), 7.452, 7.473 (d, 2H, $J = 8.0$ Hz, Ar-H), 7.736 - 7.635 (m, 6H, 杂环的), 7.883, 7.863 (d, 2H, $J = 8.0$ Hz, Ar-H), 8.025, 8.007 (d, 2H, $J = 8.4$ Hz, Ar-H), 8.057, 8.078 (d, 4H, $J = 8.4$ Hz, Ar-H), 8.143, 8.161 (d, 2H, $J = 8.4$ Hz, Ar-H).

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz) (ppm): δ : 164.76, 164.49, 162.11, 140.80, 133.36, 132.59,

132.49, 120.17, 129.05, 128.93, 127.51, 126.99, 125.13, 123.73, 122.43, 119.63, 116.63, 115.20, 64.17, 15.17.

§ 2.3 化合物 NO-G1 和 NT-G1 的线性光学性质—吸收和单光子荧光

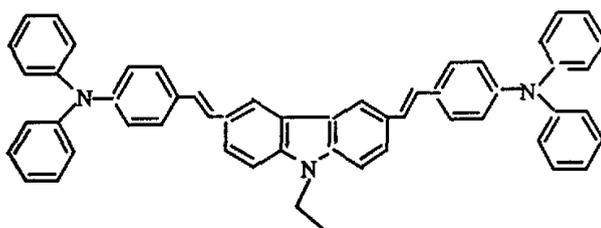
§ 2.3.1 实验部分

测试中所用溶剂为市售分析纯, 光谱测试前均经重新蒸馏。紫外-可见吸收光谱(样品浓度为 $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) 用 UV-Vis TU-1800 spc 紫外-可见分光光度计测定。荧光光谱用英国 Edingburgh FLS 920 型稳态/瞬态荧光光谱仪测定, 荧光量子产率的测定以荧光素 ($\Phi_f = 0.90$, $c = 1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) 为参比。双光子荧光光谱 (Two-photon-excited fluorescence, TPF) (样品浓度为 $1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) 用 Coherent 公司钛宝石飞秒激光器作为泵浦光 (波长调节范围 700-900 nm, 重复频率 77MHz, 140 fs 脉宽, 输出功率为 0.3 W), 日本滨松公司 C5680-01 条纹相机记录光谱。

§ 2.3.2 线性吸收和单光子荧光

§ 2.3.2.1 化合物的紫外吸收光谱

化合物 NO-G1 和 NT-G1 的分子结构分别如图 2-1 和图 2-2 所示。从图中可以看出, 两者具有相同的 π 中心—杂苄氮, 而区别在于氮杂苄的 2,8-位分别引入了不同



NT-G1: "D- π -D"

图 2-2 化合物 NT-G1 分子的结构式

的取代基。当在氮杂茛的 2,8-位接上噁二唑取代基，使得 NO-G1 分子具有“D-A- π -A-D”特征；而 NT-G1 上的三苯胺基具有推电子特性，则使得 NT-G1 分子具有“D- π -D”特征。（其中 π 为杂茛氮，A 为噁二唑，D 为苯基乙氧基）。

图 2-3 是浓度为 $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时，NO-G1 和 NT-G1 的紫外-可见吸收光谱图。其中，从图 2-3(a)可以明显看出：随着溶剂极性从 THF \rightarrow CH_2Cl_2 \rightarrow DMF 依次增强，NO-G1 的摩尔吸光度也依次逐渐增强。即在 $\sim 354 \text{ nm}$ 处，摩尔吸收系数(ϵ)从 0.296 \rightarrow 0.303 \rightarrow 0.395 依次增强。NO-G1 的最大峰位在 354 nm，其肩峰位于 392 nm。在不同溶剂中，发色团 NO-G1 在 450 nm 以外均没有明显的吸收。

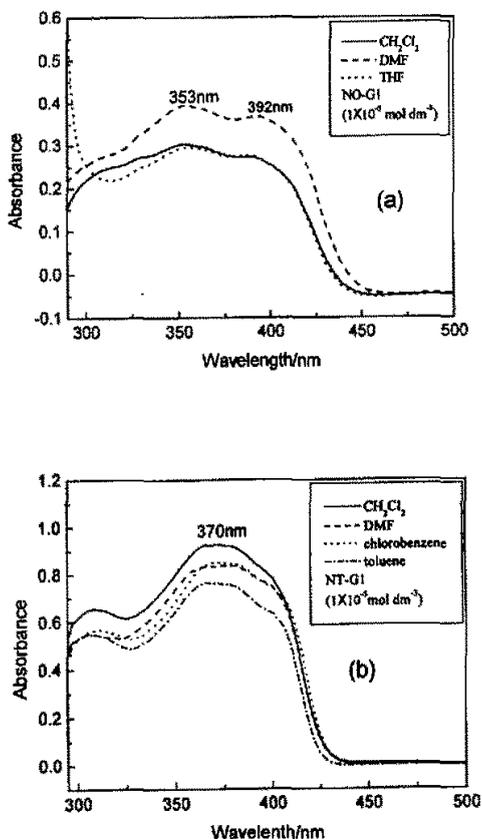


图 2-3 NO-G1(a)和 NT-G1(b)在不同溶剂中的 US-vis 吸收图

虽然 NO-G1 的最大吸收峰位不受溶剂极性的影响, 但是摩尔吸收系数(ϵ)似乎仍与溶剂的极性有关。即在 DMF 中的 ϵ 值高于在 CH_2Cl_2 中的值。表明在基态和激发态之间瞬间的分子跃迁可能随着溶剂极性的增加而增加。

从图 2-3(b)可以看出: 对于极性或是非极性溶剂, NT-G1 的最大吸收峰均位于~370 nm, 对应着分子内电荷转移态的吸收; 而短波段 300 nm 吸收带则对应着芳环的吸收^[18]。但对于不同的溶剂—甲苯, 氯苯, DMF 和 CH_2Cl_2 , 当溶剂极性从甲苯→氯苯 (CH_2Cl_2) →DMF 依次增加时, 其摩尔吸光度并不是随之增强。

图 2-3 还可以看出, 对于相同的溶剂 CH_2Cl_2 和 DMF, NO-G1 和 NT-G1 表现不同。对于 NO-G1 (图 2-3(a)), 在溶剂 DMF 中其摩尔吸光度大于在 CH_2Cl_2 中。而对于 NT-G1 (图 2-3(b)), 在溶剂 DMF 中的摩尔吸光度反而小于在 CH_2Cl_2 中的。

§ 2.3.2.2 化合物的单光子荧光光谱

以 366 nm 的氙灯光作为激发光源照射浓度为 $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的两样品溶液, 对 385~700 nm 的发射波段进行扫描, 记录的荧光发射光谱如图 2-4 所示。从图 2-4(a)可见, NO-G1 的最大荧光发射波长随溶剂极性增大明显红移, 在 THF、 CH_2Cl_2 和 DMF 溶剂中 NO-G1 的最大荧光发射波长分别从 465 nm、470 nm 红移到 498 nm。

图 2-4(b)可以看出, 随着溶剂极性的增大, NT-G1 的最大发射峰位略有红移, 但其发光强度随着溶剂极性增大并无明显变化。与 NO-G1 相似, NT-G1 的发光强度随溶剂极性变化也无明显改变。相同浓度下, NO-G1 和 NT-G1 荧光强度相当。

从表 2-1 可看出 NO-G1 的荧光量子产率 ($\Phi_f = 0.68$) 是 NT-G1 的 ($\Phi_f = 0.27$) 两倍多。由单光子计数法测得 NO-G1 和 NT-G1 的荧光寿命分别为 1.89 ns 和 1.56 ns, 由此计算出 NO-G1 的辐射衰变速率常数 (k_r) 为 NT-G1 的两倍 (见表 2-1), 因而 NO-G1 具有良好发光性能, 表现出较大的量子产率。

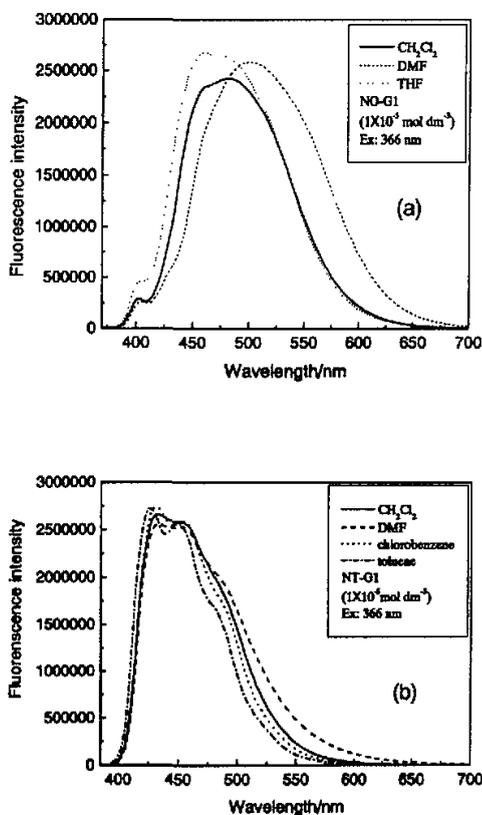


图 2-4 NO-G1(a)和 NT-G1(b)在不同溶剂中的单光子荧光图谱
(浓度 $c=1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $E_x=366 \text{ nm}$)

表 2-1 NO-G1 和 NT-G1 溶液 (DMF) 单光子性质

Compd.	One photon properties				
	λ^{OPA} (nm)	λ^{OFF} (nm)	Φ_f	τ (ns)	$k_r (\times 10^8)$
NT-G1	370	433, 453	0.27	1.56	1.73
NO-G1	354, 393	500	0.68	1.89	3.60

§ 2.4 化合物的非线性光学性质—双光子吸收和荧光

以钛宝石飞秒脉冲激光作泵浦光源，分别选用 720 nm，760 nm 和 800 nm 波长照射样品，可观测到很强的双光子上转换荧光 (TPF)，用条纹相机记录光谱图。其中图 2-5 为 NO-G1 (溶剂为 THF) 和荧光素在不同泵浦激发波长下的双光子荧光光谱图。

图 2-5 表明，NO-G1 在 CH_2Cl_2 中的双光子荧光强度与泵浦波长关系不大。当泵浦波长由 720 nm 增大到 760 nm 和 800 nm 时，其双光子荧光强度无明显改变，峰位也几乎不变。而在 THF 和 DMF 中，NO-G1 的 TPF 最佳泵浦波长均位于 720 nm。泵浦波长红移，NO-G1 在 THF 中的 TPF 强度降低但荧光峰位几乎不变；而在 DMF 中，NO-G1 在最佳泵浦波长下的 TPF 的最大峰位较宽，泵浦波长红移，TPF 强度降低。由图 2-7 可见，NT-G1 在溶剂 DMF 中的最佳泵浦波长为 720 nm。

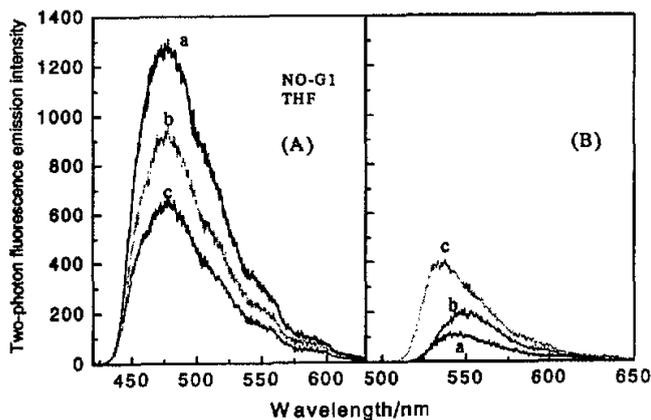


图 2-5 NO-G1 (A) (溶剂为 THF) 和荧光素 (B) 在不同泵浦波长下的双光子荧光光谱图
(a) 720 nm, (b) 760 nm, (c) 800 nm

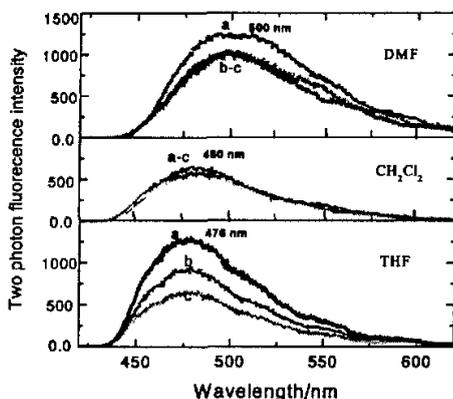


图 2-6 NO-G1 在不同溶剂中及不同泵浦波长下的双光子荧光光谱
(a) 720 nm, (b) 760 nm, (c) 800 nm

由图 2-6 可看出，随着溶剂极性由大到小，NO-G1 的 TPF 的峰位依次红移。如由 476 nm (THF)、480 nm (CH₂Cl₂) 红移至 500 nm (DMF)。比较图 2-6 和图 2-7 可看出，在同种溶剂 (DMF) 中，NO-G1 的 TPF 峰位比 NT-G1 红移了 44 nm，可理解为主要由 NO-G1 分子的共轭度增大所致。比较二者的 TPF 峰强时，可以发现 NO-G1 的双光子荧光强度是 NT-G1 的 7 倍。

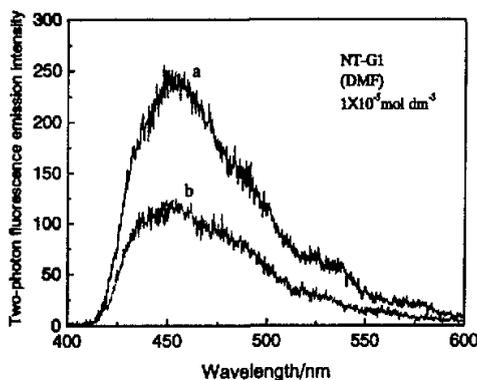


图 2-7 NT-G1 在 DMF 中，不同泵浦波长下的双光子荧光光谱
(a) 720 nm, (b) 760 nm

表 2-2 NO-G1 和 NT-G1 溶液 (DMF) 双光子性质

Compd.	Two photon properties*		
	λ_{TPF} (nm)	δ_{TPA} (GM)	δ_{TPF}
NO-G1	500	454	21.0
NT-G1	453	215	3.2

* 以荧光素的双光子发射截面为 1, 双光子吸收截面为 20GM 为参比。

§ 2.5 化合物 NO-G1 和 NT-G1 的结构—性能关系

通过上述对 NO-G1 和 NT-G1 的单、双光子性能的研究, 我们发现 NO-G1 的双光子吸收截面和发射截面远大于 NT-G1。

利用 Gauss98 软件优化 NO-G1 和 NT-G1 分子几何构型 (结构图见图 2-8), 可以看出, NO-G1 分子中心的“氮杂茛”与两端延伸的“枝”呈较好的平面构型且共轭度也有所提高, 这些均有利于增大分子内的电荷转移程度。而 NT-G1 分子中心“氮杂茛”只与两边“苯乙烯”基元构成一平面构型, 而该平面与两端氮原子所连的另两个苯环呈螺旋桨式排布, 使得整个分子不在同一平面。

由于 NO-G1 分子的共轭平面比 NT-G1 好, 前者的共轭度比 NT-G1 大, 因此 NO-G1 将具有更好的分子内电荷转移能力。另外, NO-G1 和 NT-G1 结构差异在于分子具有不同的“枝”, NO-G1 具有“D-A- π -A-D”特点, 而 NT-G1 可看作是“D- π -D”模式。显然, 从电荷有效转移角度来看, “D-A- π -A-D”分子具有明显的 pn 结模式, 比“D- π -D”具有更好的分子内电荷转移能力, 所以有效地提高了 NO-G1 分子的双光子吸收能力。

§ 2.6 结论

- (1) 用平面性和刚性良好的氮茛环为电荷中心, 在“D-A- π -A-D”结构框架下, 合成了具有大共轭度的新型分子 2,8-双[2-(4-乙氧基苯基)-5-(4-苯乙烯基)-1,3,4-噁二唑]-N-乙基氮杂茛 (NO-G1), 并测定了其结构、研究了其单、双光子性能。

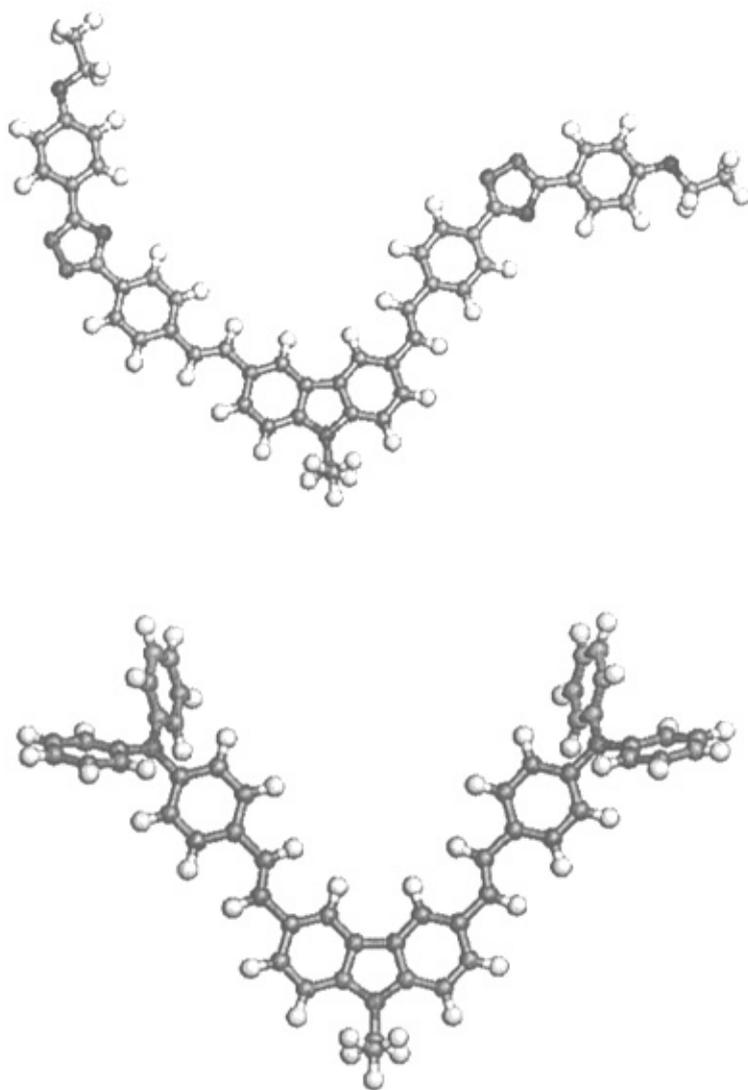


图 2-8 NO-G1 和 NT-G1 分子结构优化结构图

- (2) 通过比较、研究 2,8-双[2-(4-乙氧基苯基)-5-(4-苯乙烯基)-1,3,4-噁二唑]-N-乙基氮杂芴 (NO-G1) 和 2,8-双(4'-三苯氨基乙烯基)-N-乙基氮杂芴 (NT-G1) 的单、双光子性能, 我们发现:

(a) 紫外-可见吸收测试表明：NO-G1 的最大吸收波长位于 353 nm、长波段吸收波长位于 392 nm。而 NT-G1 的最大吸收峰位于~370 nm，短波段 300 nm 吸收带。

(b) NO-G1 的最大荧光发射波长随溶剂极性增大明显红移；而 NT-G1 的最大发射峰位随着溶剂极性的增大略有红移。

(c) NT-G1 的发光强度随着溶剂极性增大并无明显变化。与 NT-G1 相似，NO-G1 的发光强度随溶剂极性变化也无明显改变。相同浓度下，NT-G1 和 NO-G1 荧光强度相当。

(d) NO-G1 分子的共轭平面比 NT-G1 好，其共轭度也比 NT-G1 大，因此 NO-G1 将具有更好的分子内电荷转移能力；从电荷有效转移角度还可看出，NO-G1 分子具有“D-A- π -A-D”分子，和 NT-G1 的“D- π -D”相比，NO-G1 具有更好的分子内电荷转移能力，可以有效地提高分子的双光子吸收能力。因此，NO-G1 的双光子吸收截面和荧光发射截面分别为 454GM 和 21.0，而 NT-G1 的双光子吸收截面和荧光发射截面则分别为 215GM 和 3.2。

参考文献

1. Göppert-Mayer M., *Ann. Phys., (Lpz)*, **1931**, 9, 273.
2. Denk W., Webb W. W., Strickler J. H., *Science*, **1990**, 73, 248
3. Bhawalkar J. D., He G. S., Prasad P. N., *Rep. Prog. Phys.*, **1996**, 59:1041-1052.
4. Spangler C. W., *J. Mater. Chem.*, **1999**, 9: 2013-2020.
5. Cumpston B. H., Ananthavel S. P., Barlow S. et al, *Nature*, **1999**, 3: 1041
6. He G. S., Przemyslaw P. M., Prasad P. N. et al, *Nature*, **2002**, 415, 767-770.
7. He G. S., Bhawalkar J. D. et al. *Appl. Phys. Lett.*, **1995**, 67: 3703
8. Albota M., Beljonne D., Bras J. L. et al. *Science*, **1998**, 281: 1653.
9. Kim O. K., Lee K. S., Woo H. Y., Kim K. S., He G. S., Prasad P. N., *Chem. Mater.*, **2000**, 12 284.
10. Parthenopoulos D. A., Rentzepis P. M., *J. Appl. Phys.*, **1990**, 68, 5814.
11. Wang M., Wang D., Zhou G. Y., Yu W. T., Zhou Y. F., Fang Q., Jiang M. H., *J. Mater. Chem.*, **2001**, 11, 1698-1703.
12. Wang X. M., Wang C., Yu W. T., Zhou Y. F., Zhao X., Fang Q., Jiang M. H., *Can. J. Chem.*, **2001**, 79, 174-182.
13. Kotler, Z., Segal, J., Sigalov M., et al *Synthetic Materials*, **2000**,115:269-273
14. 王筱梅, 周玉芳, 王春, 蒋宛莉, 赵显, 刘志强, 蒋民华等, *中国科学(E)*, **2002**, 32 (1), 20.
15. Wang D., Wang X. M., Jiang W. L., Jiang M. H., *Opt. Mater.*, **2002**, 10, 20: 217-223.
16. Jen A. K. Y., Rao V. P., Wong K. Y., Drost K. J., *J. Chem. Soc. Chem. Commun*, **1993**, 90.
17. Tedjamulia M. L., Tominaga Y., Castle R. N., Lee M. L., *J. Heterocyclic Chem.*, **1983**, 20: 481.
18. Beljonne D., Bredas J. L., Cha M., Torruellas W. E., Stegeman G. I., Hofstraat J. W., Horshuis W. H. G., Mohlmann G. R., *J. Phys. Chem.*, **1995**, 103: 7834.

第三章 共轭硫茆、氮茆枝型分子的合成及其双光子性能

§ 3.1 引言

近二十年来,随着双光子在许多领域潜在应用相继发现^[1-5],寻找具有高荧光量子产率和大双光子吸收截面的有机材料是获得实际应用的关键之一。有机共轭化合物因其具有一系列独特的物理化学性能,目前已被广泛应用于发光二极管(LED)发光电池等功能材料和分子器件研究领域。然而迄今为止,人们已合成的大部分作为发光材料的共轭化合物却由于电子亲和势较弱,使得其电子传输和注入的效率要比其空穴传输和注入的效率低^[6],故多以空穴为主要载流子。为了达到正、负载流子平衡的注入器件发光层,从而提高发光效率,应当相应的有以传输电子为主的发光材料分子。

荧光的发射与强度主要与物质的分子结构有关。荧光物质分子一般都含有发射荧光的基团(即荧光团)以及能使吸收波长改变并伴随荧光变化的助色团^[7]。对发光物质的结构要求具有:(1)共轭和平面性结构;(2)双键受阻和桥键化结构的形成;(3)增强分子内电荷转移能力。

“D- π -D”分子激发态呈对称电荷转移,表现出大的第一激发态与第二激发态之间的跃迁偶极矩(M_{ge}),该物理量对分子的双光子吸收截面的贡献要大于偶极矩差($\Delta \mu_{ge}$)的贡献。Kim O. K等^[8]也报道了以三聚噻吩为 π -中心的“D- π -D”型分子的双光子吸收截面(δ)大于相应的“D- π -A”型分子。这可能是具有“对称电荷转移”的分子化合物往往具有较强的分子内电荷迁移而呈现双极子化特性(bipolar character),表现出较好的双光子吸收^[8]。Albota^[9]和 Reinhardt^[10]等人的研究表明,共轭长度、给体和受体的强度以及 π 中心的平面性都是提高双光子吸收的重要参数。具有共轭大 π 键的有机分子在其两端接上给体或受体形成“D- π -D”或“D- π -A”结构,在适当条件下将具有较强的分子内电荷迁移(intra-molecular charge transfer),因而表现出独特的光电性质。

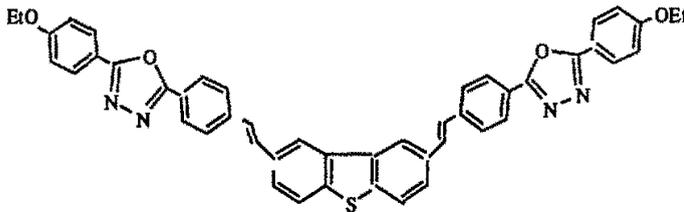
近年来,氮杂茆衍生物和硫杂茆衍生物的合成及其电致发光、双光子特性引起学

者的兴趣^[11-12]。氮杂茈和硫杂茈具有茈环良好的平面性和刚性，同时由于噻吩作为共轭链结构单元与其它电子传输体相比，具有较低的共振能，且较低聚乙炔类共轭电子传输体稳定^[13-14]，因此以噻吩为共轭链结构单元的化合物可能兼具较好的双光子激发荧光（two-photon excited fluorescence, TPEF）特性和稳定性。而所含的吡咯环在电荷分离过程中表现出比苯环低的芳香稳定化作用^[15]，使其具有较好的电荷转移特性导致了优良的光电效应和大非线性光电响应。

通过第二章比较地研究了化合物 NO-G1 和 NT-G1 的构效关系，发现 NO-G1 分子的共轭平面比 NT-G1 好，其共轭度也比 NT-G1 大。另外，NO-G1 具有“D-A- π -A-D”特点，而 NT-G1 可看作是“D- π -D”模式。显然，从电荷有效转移角度来看，“D-A- π -A-D”分子具有明显的 pn 结模式，比“D- π -D”具有更好的分子内电荷转移能力，所以有效地提高了 NO-G1 分子的双光子吸收能力。

本章在前一章的研究基础上，选择硫杂茈为分子内电荷转移“桥”，同样以含有噻二唑单元为端基，合成了具有“D-A- π -A-D”结构特征的分子：2,8-二[(2,4'-乙氧基苯基-5,4'-苯乙烯基)-1,3,4-噻二唑]-硫茈(SO-G1)。比较地研究了 SO-G1 和 NO-G1 在普通光和超快激光辐照下的光谱行为。根据飞秒钛宝石激光器泵浦下样品溶液的双光子荧光光谱，计算出双光子吸收截面，讨论了分子结构对其单、双光子吸收与荧光行为的影响。

§ 3.2 硫杂茈发光化合物的合成



SO-G1: "D-A- π -A-D"

图 3-1 化合物 SO-G1 的分子结构

用平面性和刚性好的硫杂茈（二苯并噻吩）作为 π -中心，以噁二唑为取代基的“枝”，通过一系列反应合成了强双光子吸收化合物：2,8-二[(2,4'-乙氧基苯基-5,4'-苯乙烯基)-1,3,4-噁二唑]苯并噻吩（记为SO-G1）。该化合物的结构见图3-1。

§ 3.2.1 主要化学药品和仪器

硫茈（AR）购自 Acros 公司，三苯基膦等试剂均为市售分析纯药品，N,N-二甲基甲酰胺（DMF），溴乙烷（AR），甲苯，四氢呋喃（THF），1,4-二氧六环等分析纯试剂使用前均经重新蒸馏。

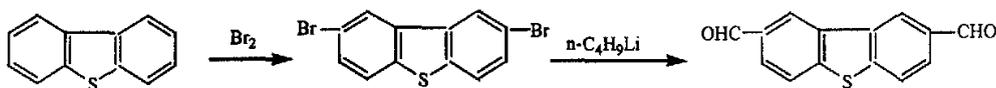
GCT-TOF 型核磁共振仪；INOVA400（EI）质谱仪和 MALDI-TOF-TOF 电子冲击(Mode laser) 质谱仪。

§ 3.2.2 实验部分

§ 3.2.2.1 [2-(4-溴甲基)苯基-5-(4-乙氧基苯基)-1,3,4-噁二唑]三苯基膦

具体制备过程详见第二章 § 2.2.2 实验部分所述，此处不再赘述。

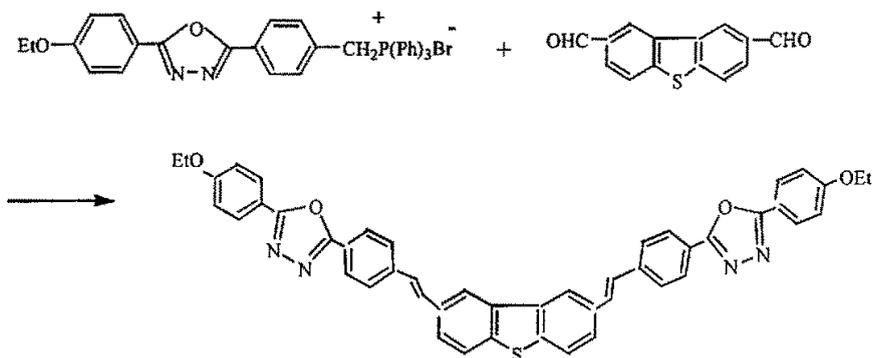
§ 3.2.2.2 2,8-硫杂茈二醛的合成



参照文献合成此化合物^[16]。Mass spectrum (TOF EI): m/z 240. ^1H NMR (CDCl_3 , ppm): δ 8.039-8.059 (d, $J = 8.0\text{Hz}$, 4H, Ar-H), 8.762 (s, 2H, Ar-H), 10.21 (s, 2H).

§ 3.2.2.3 2,8-双-[(2-(4'-乙氧基苯基)-5-(4'-苯乙烯基)-1,3,4-噁二唑) 二苯并噻吩 (SO-G1)

在无水无氧的条件下，将一定量的[2-(4-溴甲基)苯基-5-(4-乙氧基苯基)-1,3,4-噁二唑]三苯基膦、2,8-硫杂茈二醛在强碱催化下加入到盛有1,4-二氧六环的圆底烧瓶中。反应混合物回流反应，观察到反应物颜色逐渐由浅黄色变为深橙色，标志着反应完成。除去溶剂，冷却至室温，再将其倾入到热水中。收集沉淀、过滤，再用无水乙



醇洗涤。氟仿重结晶得到黄色粉末 (SO-G1) 1.0 g (产率为59.4%)。Mp: 163~166°C。
 $\nu(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ 2975.82, 2924.61, 1610.93, 1493.91, 1254.92, 1173.94, 60.55 (trans-CH=CH). Mass spectrum: m/z 765.2 ($+\text{H}^+$), 787.1 ($+\text{Na}^+$). $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz) (ppm): δ 1.462~1.497 (t, 6H, $J = 7.0\text{Hz}$, 2 CH_3), 4.083~4.139 (q, 4H, $J = 7.5\text{Hz}$, 2 CH_2), 7.048, 7.254 (d, 4H, $J = 8.4\text{Hz}$, r-H), 7.325, 7.346 (d, 2H, $J = 8.4\text{Hz}$, Ar-H), 7.411 (d, 2H, $J = 8.0\text{Hz}$, Ar-H), 7.452, 7.473 (d, 2H, $J = 8.0\text{Hz}$, Ar-H), 7.736 - 7.635 (m, 6H, 杂环的), 7.883, 7.863 (d, 2H, $J = 8.0\text{Hz}$, Ar-H), 8.025, 8.007 (d, 2H, $J = 8.4\text{Hz}$, Ar-H), 8.057, 8.078 (d, 4H, $J = 8.4\text{Hz}$, Ar-H), 8.143, 8.161 (d, 2H, $J = 8.4\text{Hz}$, Ar-H).

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz) (ppm): δ : 164.72, 164.45, 162.08, 140.58, 139.92, 132.57, 132.47, 120.15, 129.03, 127.39, 127.17, 125.61, 123.35, 120.20, 116.43, 115.29, 64.15, 15.14.

§ 3.3 化合物SO-G1和NO-G1的线性光学性质—吸收和单光子荧光

§ 3.3.1 实验部分

测试中所用的溶剂为市售分析纯,在做光谱测试前均经重新蒸馏。实验中所有的吸收光谱在UV-Vis Tu-1800 spc紫外-可见分光光度计上测定,荧光光谱在Edinburgh FLS 920型荧光光谱仪上测定,溶液浓度分别为($c = 1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$),荧光测定时所有狭缝保持固定宽度。

§ 3.3.2 线性吸收和单光子荧光

§ 3.3.2.1 化合物的紫外—可见吸收光谱

图3-2(a, b)所示为两化合物在不同溶剂中的US-vis吸收光谱。由图可以看出, SO-G1和NO-G1分别在348 nm和354 nm处有很强的吸收。SO-G1在 CH_2Cl_2 、DMF和THF中的最大吸收峰位均在348 nm; 然而, NO-G1的最大峰位在354 nm, 并伴随着宽峰直至392 nm。在不同溶剂中, 两个发色团在450 nm以外均没有明显的吸收。虽然两个发色团的最大吸收峰位不受溶剂极性的影响, 但是摩尔吸收系数(ϵ)似乎仍与溶剂的极性有关。即在DMF中的 ϵ 值高于在 CH_2Cl_2 中的值。表明在基态和激发态之间瞬间的分子跃迁可能随着溶剂极性的增加而增加。

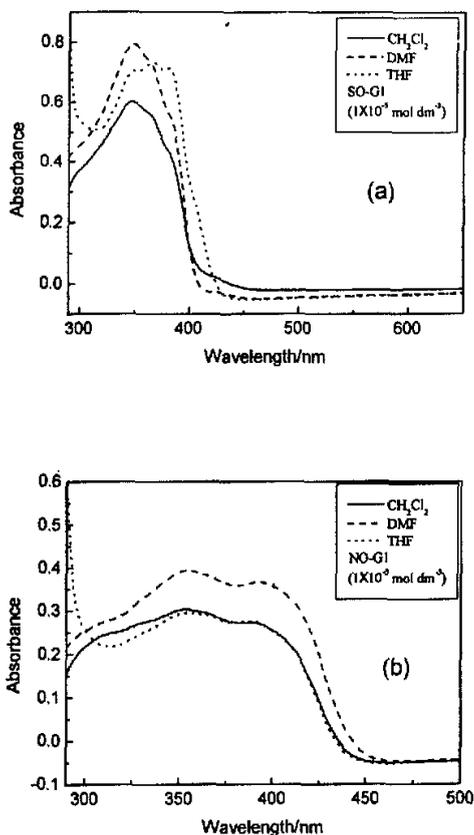


图3-2 SO-G1(a)和NO-G1(b)在不同溶剂中的US-vis吸收图

§ 3.3.2.2 化合物的单光子荧光光谱

以 ~ 370 nm的氙灯光作为激发光源照射两样品溶液,对385–700 nm的发射波段进行扫描,记录SO-G1和NO-G1的单光子荧光发射光谱,分别如图3–3(a)和3–3(b)所示。可见,随溶剂极性由THF (37.4) \rightarrow CH_2Cl_2 (41.1) \rightarrow DMF (43.8) 依次增大,SO-G1和NO-G1的最大荧光发射波长随溶剂极性增大明显红移。在THF、 CH_2Cl_2 和DMF溶剂中,SO-G1的最大荧光发射波长分别从430 nm、438 nm红移到450 nm;而NO-G1的最大荧光发射波长则分别从465 nm、470 nm红移到498 nm。二者的发光强度随溶剂极性的变化不明显。

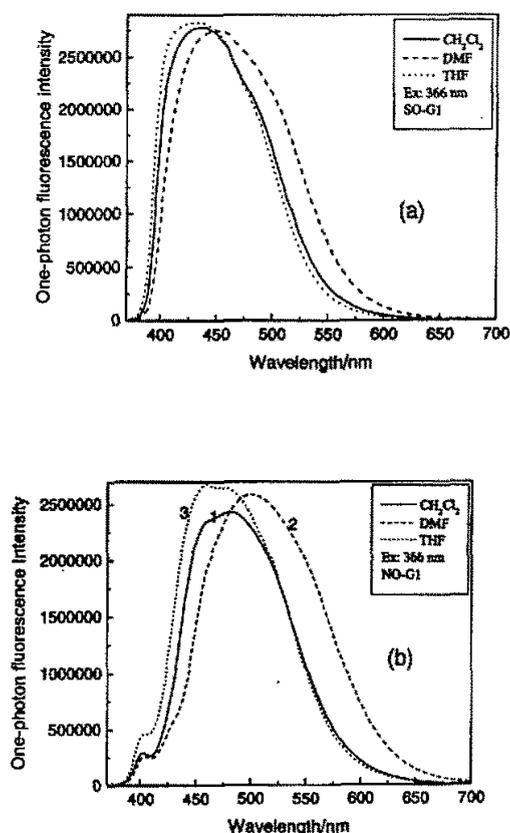


图3–3 SO-G1(a)和NO-G1(b)在不同溶剂中单光子荧光图谱

$$(c=1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3})$$

§ 3.3.3 非线性光学性质—双光子吸收与荧光

§ 3.3.3.1 实验部分

双光子吸收的峰位应发生在样品溶液的线性非共振吸收区且两倍于其线性吸收。样品溶液的双光子荧光用Coherent公司的Mira 900测定(实验用钛宝石激光器的脉冲激光(脉宽140 fs, 重复频率77MHz))作泵浦光源(分别选用720 nm, 760 nm和800 nm波长照射样品)照射样品溶液($c=5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), 用条纹相机记录双光子荧光。

§ 3.3.3.2 双光子荧光光谱

由图3-4说明, 当泵浦波长由720 nm增大到760 nm时, SO-G1的双光子荧光强度无明显改变、峰位也几乎不变。在THF和DMF中, SO-G1的TPF最佳泵浦波长均位于720 nm。而在 CH_2Cl_2 中TPF最佳泵浦波长却位于760 nm。

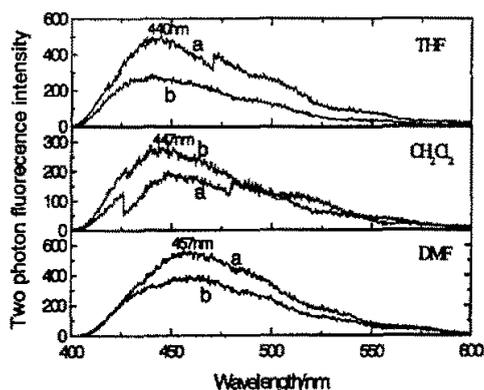


图 3-4 SO-G1 在不同溶剂中及不同泵浦波长下的双光子荧光光谱
(a) 720 nm, (b) 760 nm

由图 3-5 表明, NO-G1 在 CH_2Cl_2 中双光子荧光强度与泵浦波长关系不大, 当泵浦波长由 720 nm 增大到 760 nm 和 800 nm 时, 其双光子荧光强度无明显改变、峰位也几乎不变。在 THF 和 DMF 中, NO-G1 的 TPF 最佳泵浦波长均位于 720 nm。泵浦波长红移, NO-G1 在 THF 中的 TPF 强度降低但荧光峰位几乎不变; 而在 DMF 中,

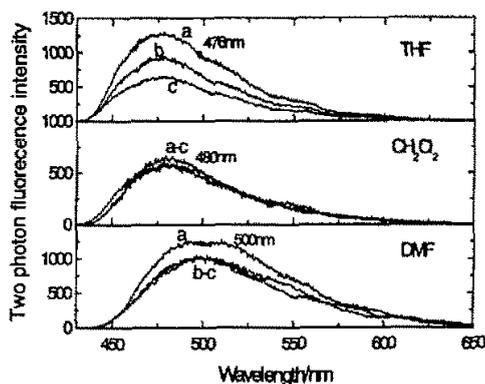


图 3-5 NO-G1 在不同溶剂中及不同泵浦波长下的双光子荧光光谱
(a) 720 nm, (b) 760 nm, (c) 800 nm

NO-G1在最佳泵浦波长下的TPF的最大峰位较宽，泵浦波长红移，TPF强度降低。

由图3-5还可看出，随着溶剂的极性由小到大，NO-G1的TPF的峰位依次红移，如由476 nm (THF)、480 nm (CH_2Cl_2) 红移至500 nm (DMF)。

§ 3.4 线性光学性质—单光子吸收与非线性光学性质—双光子吸收比较

图3-6为 SO-G1在不同溶剂中的OPE和TPE荧光吸收。THF、 CH_2Cl_2 和DMF中，OPE的吸收峰位分别在427 nm, 434 nm和450 nm。然而它们的TPE的吸收峰位分别在439 nm, 441 nm和457 nm。如图OPE荧光和TPE荧光的主要吸收峰位的波长几乎相同，虽然二者是以不同的激发模式和不同的激发波长。前者是在366 nm氙灯条件下激发，而后者是在720 nm飞秒激光泵浦下激发。

从表3-1中，可以得出NO-G1类似的结果。与相应的单光子荧光相比，双光子荧光的红移可用再吸收得以解释。如图3-3和图3-4可以看出，SO-G1发色团在450 nm至900 nm的波长范围内没有吸收。^[17]

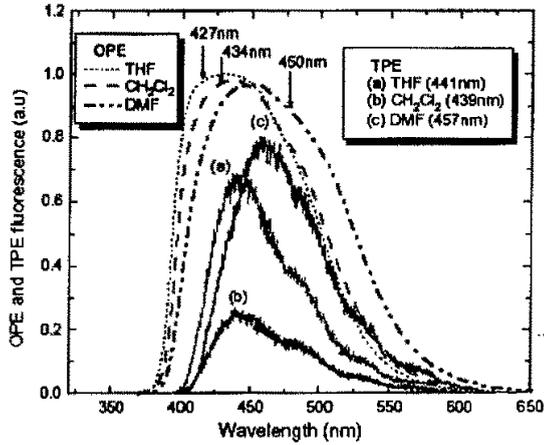


图3-6 SO-G1在不同溶剂中的单光子荧光光谱 (OPE) ($c=1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) 和双光子荧光光谱 (TPE) ($c=1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)

表 3-1 不同溶剂中，单光子和双光子参数

	化合物 溶剂	SO-G1			NO-G1		
		THF	CH ₂ Cl ₂	DMF	THF	CH ₂ Cl ₂	DMF
单 光 子 性 质	$\lambda^{OPA}(\text{nm})$	347	347	348	358	353	354
	$\lambda^{OPF}(\text{nm})$	427	434	450	458	481	499
	$\Delta\nu(\times 10^{-11} \text{cm}^{-1})$	5.67	5.83	6.57	6.10	7.54	8.21
	Φ_f	0.39	0.46	0.39	0.89	0.81	0.83
	$\tau(\text{ns})$	0.92	1.07	1.38	1.26	1.30	1.89
	$K_f(\times 10^7 \text{s}^{-1})$	42.4	43.0	28.3	70.6	62.3	43.9
	$K_{nf}(\times 10^7 \text{s}^{-1})$	66.3	50.5	44.3	8.7	14.6	9.0
双光子 性质	$\lambda^{TPF}(\text{nm})$	441	439	457	477	480	510
	F_{int}	36469	14705	46685	96881	43072	119703
	$\delta_{TPA}(\text{GM})$	299	100	377	348	167	454
	δ_{TPF}	6.5	2.6	8.2	17.2	7.5	21.0

* 以荧光素的双光子发射截面为 1，双光子吸收截面为 20GM 为参比。

图3-7为：SO-G1的TPE荧光激发(a) - (b), NO-G1 (c) - (e)和荧光素参比(f) - (g)不同泵浦波长。很明显，SO-G1和NO-G1发色团的TPE荧光强度比荧光素和SO-G1 (a) - (b)和NO-G1 (c) - (e) 720 nm的最佳泵浦波长值要高。这样通过赋予TPE发射截面 $\delta_{TPF(ref)}$ (以荧光素的双光子发射截面为1)，在同样的泵浦波长下，SO-G1和NO-G1的TPE发射截面 (δ_{TPF}) 可以根据等式(3.1)得以计算。^[18]

$$\delta_{TPA} = \delta_{TPA}(ref) \frac{F_s n_{ref} c_{ref}}{F_{ref} n_s c_s} \quad (3.1)$$

角标“ref”和“s”分别表示参照物和样品。而且n, c和F分别表示折射、浓度和双光子泵浦荧光积分。因此以荧光素为参照，在DMF中，二者TPE荧光发射截面分别为，NO-G1是21.0倍，SO-G1是8.2倍。在其他溶剂中，发色团的 δ_{TPF} 值见表3-1所示。

众所周知，双光子发射截面 (δ_{TPF}) 与双光子吸收截面 (δ_{TPA}) 和双光子激发荧光量子产率 (Φ_{TPF}) 成比例，如下式所述^[19]

$$\delta_{TPF} = \Phi_{TPF} \delta_{TPA} \quad (3.2)$$

等式 (3.2) 可以变成等式 (3.3) ^[20]。假设OPE荧光量子产率 (Φ_{OPF}) 与TPE荧光量子产率 (Φ_{TPF}) 成比例，如等式 (3.4) 所示。则OPE和TPE的荧光行为相似是合理的。

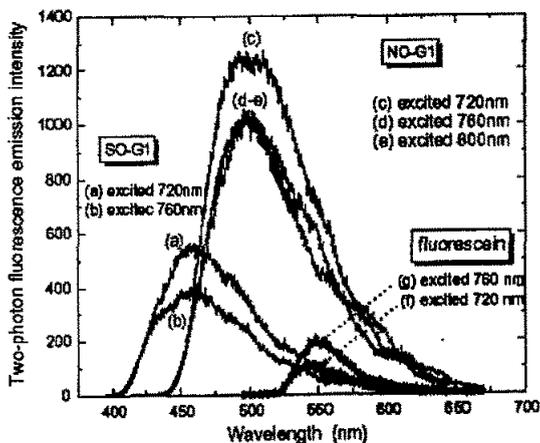


图3-7 SO-G1(a)-(b), NO-G1(c)-(e)和荧光素(f)-(g)的双光子荧光

也就是，从第一激发态 (S_1) 到基态 (S_0) 的发射相似，单光子荧光和双光子荧光的主要不同来自于其激发过程。^[21]

$$\delta_{TPA} = \delta_{TPA}(ref) \frac{\Phi_{OPF}(ref) F_s n_{ref} c_{ref}}{\Phi_{OPF}(s) F(ref) n_s c_s}, \quad (3.3)$$

$$\frac{\Phi_{OPF}(ref)}{\Phi_{OPF}(s)} = \frac{\Phi_{TPF}(ref)}{\Phi_{TPF}(s)} \quad (3.4)$$

分别赋予 $\delta_{TPA}(ref)$ 20GM ($1GM = 1 \times 10^{-50} \text{cm}^4 \cdot \text{s} \cdot \text{photon}^{-1}$) 和 Φ_{OPF} 0.9 不同的值^[20]。SO-G1和NO-G1的TPA截面 (δ_{TPA}) 可以得到，见表3-1所示。由此可以看出，在DMF中，TPA截面NO-G1的454GM和SO-G1的377GM远比荧光素参比的要大。这意味着“D-A- π -A-D”的新结构特征在增强TPA过程中起着重要的作用。

其中值得强调的是，虽然发色团SO-G1和NO-G1依照“D-A- π -A-D”的排序，但是其化学结构并不是严格的中心对称结构，如图3-8所示。用AM1方法表明，发色团SO-G1的结构是V型几何结构。正因为此，单光子和双光子激发是同样的激发态，例如单光子在366 nm激发和双光子在720 nm激发类似。如果所制得的发色团有严格的几何结构，单光子允许转换，而不会由于优化结构导致TPA行为。

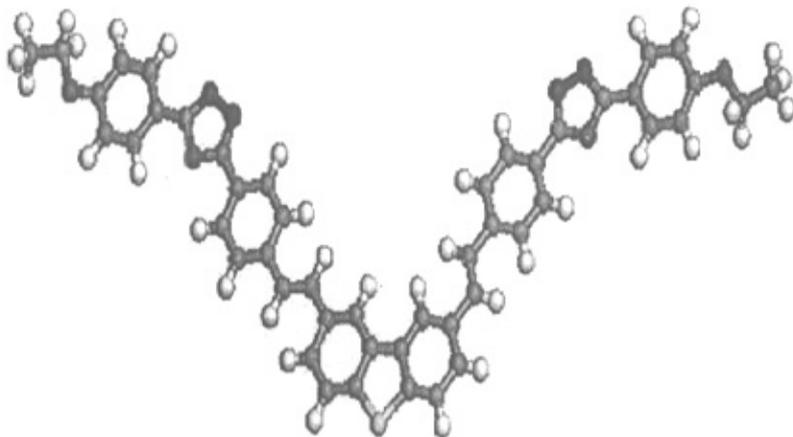


图3-8 SO-G1几何优化球棒模型

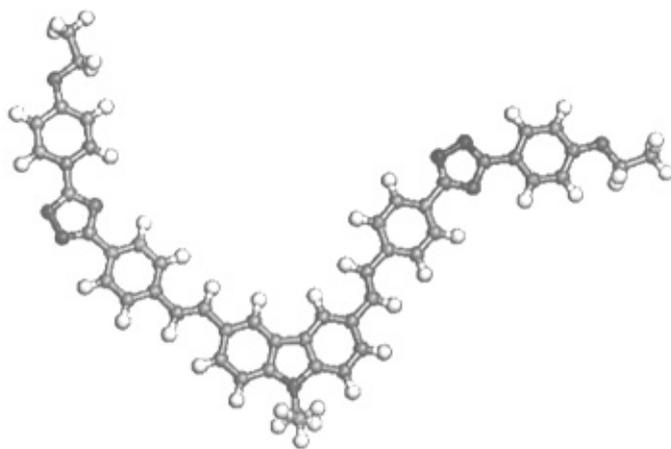


图 3-9 NO-G1 几何优化球棒模型

图3-9所示的构型优化结果表明,NO-G1分子中心的“氮杂茆”与两端延伸的“枝”呈较好的平面构型且共轭度也有所提高,这些均有利于增大分子内的电荷转移程度。另外,NO-G1结构特点在于分子具有“D-A- π -A-D”。显然,从电荷有效转移角度来看,“D-A- π -A-D”分子具有明显的pn结模式,比“D- π -D”具有更好的分子内电荷转移能力,所以有效地提高了NO-G1分子的双光子吸收能力。

将发色团SO-G1和NO-G1比较可以明显发现,NO-G1不仅比SO-G1具有较大的TPA截面和TPE发射截面,而且伴随着较大的Stokes位移和较大的OPE荧光量子产率。例如在不同溶剂中(表3-1所示),NO-G1和SO-G1的Stokes位移分别为 $6.10-8.21 \times 10^{-11} \text{cm}^{-1}$ 和 $5.67-6.57 \times 10^{-11} \text{cm}^{-1}$ 。根据Lippert等式^[22],Stokes位移($\Delta\nu$)随着激发态和基态间偶极矩的不同而变化。如(3-5)式所示:

$$hc\Delta\nu = 2\Delta\mu_{ge}^2 \Delta f / \alpha^3 + \text{const},$$

$$\Delta f = (\varepsilon - 1)(2\varepsilon + 1) - (n^2 - 1)(2n^2 + 1). \quad (3-5)$$

等式中, α 是分子的空穴半径, Δf 被称为方位极化率,此处: ε , n 和 c 分别表示电介质常数、溶液的折射率和光速。就SO-G1和NO-G1的 α 值而言,二者几乎是相同的;NO-G1增加的Stokes位移,意味着在它的基态和激发态之间,有较大的偶极矩($\Delta\mu_{ge}$)

变化。 $\Delta\mu_{ge}$ 值越高，则大的双光子吸收共振也越高，且在基态和激发态之间的分子内电荷重新分配也越显著。NO-G1较大的Stokes位移表明正电荷有助于TPA过程。

而且，NO-G1的OPE荧光量子产率(Φ_f)比SO-G1的大。例如：在不同溶剂中，NO-G1的 Φ_f 值为0.81—0.89，这是SO-G1($\Phi_f=0.39-0.46$)的两倍。时间衰减曲线如图3-10所示，表明NO-G1的荧光寿命(τ)比SO-G1长。具体如表3-1所示，在不同溶剂中，NO-G1和SO-G1的 τ 值分别为1.26—1.89 ns和0.90—1.38 ns。为得到二者荧光量子产率不同的原因，辐射衰变速率常数(K_f)和非辐射衰变常数(K_{nf})如表3-1所示。

以SO-G1和NO-G1在溶剂THF中为例，SO-G1的 K_f 和 K_{nf} 值分别为 $42.4 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ 和 $66.3 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ ，而NO-G1的 K_f 和 K_{nf} 值分别为 $70.6 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ 和 $8.7 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ 。SO-G1的 K_f 值显然比 K_{nf} 值小，这表明其荧光惰性化处于劣势。然而因为NO-G1的荧光惰性化是主要路径， K_f 值($70.6 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$)比 K_{nf} ($8.7 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$)值大一个数量级。结果与SO-G1相比，NO-G1提高了它的荧光量子产率值。

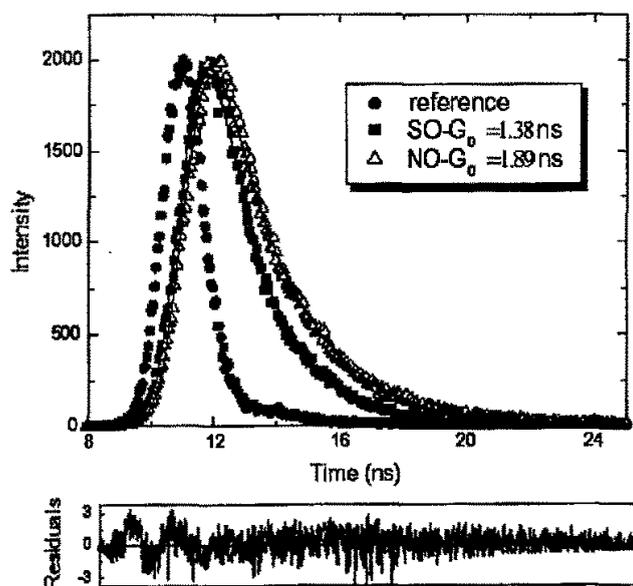


图3-10 DMF中，SO-G1和NO-G1的衰变曲线

所有上述SO-G1和NO-G1不同表明：分子结构因素值得研究的关注。SO-G1和NO-G1两端都具有“D-A- π -A-D”同样的单元，二者唯一的区别在于 π 电子核的不同。即：SO-G1的二苯并噻吩基团和NO-G1的N-乙基咔唑基团。¹H NMR谱表明2,8-二[(2,4'-乙氧基苯基-5,4'-苯乙烯基)-1,3,4-噁二唑]苯并噻吩(SO-G1)的化学位移值为10.21, 而2,8-二[(2,4'-乙氧基苯基-5,4'-苯乙烯基)-1,3,4-噁二唑]-N-乙基咔唑(NO-G1)的化学位移值为10.11。这说明与二苯并噻吩基团相比，N-乙基咔唑基团可能拥有相对更好的供电子性。因为化学位移值与醛质子的电荷密度相反^[17]。换言之，与二苯并噻吩基团相比，N-乙基咔唑基团具有供电子性。这样，从电荷密度重新分配的角度看，NO-G1有更为明显的“D-A-D'-A-D”特征，可以帮助新的电荷分配，增强激发态分子内电荷的转移和表现出更好的TPE光学性质。

§3.5 结论

- (1) 在“D-A- π -A-D”结构框架下，用平面性和刚性良好的硫茆环和氮茆环为电荷转移中心，以噁二唑单元为两端的枝，合成了两个具有大共轭度的新型发光分子：2,8-二[(2,4'-乙氧基苯基-5,4'-苯乙烯基)-1,3,4-噁二唑]苯并噻吩(SO-G1)和2,8-二[(2,4'-乙氧基苯基-5,4'-苯乙烯基)-1,3,4-噁二唑]-N-乙基咔唑(NO-G1)，并测定了其结构。
- (2) 测试了两个化合物的紫外-可见吸收、单光子荧光和双光子荧光。NO-G1的单光子和双光子的吸收峰位随着溶剂极性的增大发生依次红移。而SO-G1仅其单光子荧光最大荧光发射波长随溶剂极性增大明显红移。
- (3) 假定以荧光素的 δ_{TPA} 值为20GM为参比，以钛宝石飞秒脉冲激光作泵浦光源，选用720 nm波长照射样品，则454GM是最大的TPA截面(δ_{TPA})；并且最大的TPE发射截面是荧光素的21.0倍。二者在450 - 900 nm(几乎整个可见光区)均表现出极好的透光度，表明两个发色团在光限幅和双光子荧光显微方面有广阔的应用前景。

双光子吸收截面(δ_{TPA})的计算表明，刚性共轭中心核的供电子能力在电荷重新分配方面可能更有利。刚性平面的电荷转移中心的对称分子增加其共轭度是提

高这类分子的双光子吸收截面 (δ_{TPA}) 的一个有效方法。尤其是发色团 NO-G1 比 SO-G1 表现出更高的 δ_{TPA} 和 δ_{TPF} , 表明由于具有 “D-A-D’-A-D” pn 结模式特征。

参考文献

1. Denk W., Strickler J. H., Webb W. W., *Science*, **1990**, 248, 73
2. He G. S., Bhawalker J. D., Zhao C. F., Prasad P. N., *Appl. Phys. Lett.*, **1995**, 67: 2433
3. Kim O. K., Lee K. S., Woo H. Y., Kim K. S., He G. S., Prasad P. N., *Chem. Mater.*, **2000**, 12: 284
4. Wang X. M., Wang D., Jiang M. H., et al. Optical properties of new two-pumped lasing dyes [J]. *Opt. Mater.*, **2002**, 20: 217-223
5. 汪国平, 双光子技术的应用研究进展, [J] *物理*, **2000**年09期29卷: 546-549
6. Ding J. F.; Day M., Robertsonetal G, *Macromolecules*, **2002**, 35:3474-3483
7. 胡建军, 于艳, 周春隆, *精细石油化工*, **1996**, 6: 4-9
8. Wang X. M., Zhou Y. F., Zhou G. Y., Jiang W. L., Jiang M. H., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2002**, 75, 1847-1854.
9. Albota M., Beljonne J. L., Bredas J. E., et al. *Science*, **1998**, 281: 1653-1656.
10. Reinhardt B. A., Brott L. L., Clarson S. J., et al. *Chem. Mater.*, **1998**, 10: 1863-1874.
11. Kotlera Z., Segala J., Sigalovb M., et al. *Syn. Met.*, **2000**, 115: 269.
12. Tao X. T., Zhang Y. D., Wada T., Sasabe H., *Appl. Phys. Lett.*, **1997**, 71(14): 1921.
13. Kim O. K., Fort A., Barzoukas M., et al. Nonlinear optical chromophores dithienothiophene as a new type of electron relay [J]. *J. Mater. Chem.*, **1999**, (9): 2227.
14. Wuerthner F., Effenberger F., Wortmann R., et al. Nonlinear multiphoton processes in organic and polymeric materials [J]. *Chem. Phys.*, **1993**, (173): 305.
15. Jen A. K. Y., Rao V. P., Wong K. Y., Drost K. J., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 90.
16. Wilson C. D., Wilmington N.J., US patent (**1951**) 2558285L.
17. Wang X. M., Zhou Y. F., Yu W. T., Wang C., Fang Q., Jiang M.H., *J. Mater. Chem.*, **2000**, 10: 2698.
18. Xu C., Webb W.W., *J. Opt. Am., B*. **1996**, 13: 481.
19. Ventelon L., Charier S., Moreaux L., Mertz J., Blanchard-Desce M., *Angew. Chem.*,

- 2001*, 113: 2156.
20. Cho B. R., Son K. H., Lee S. H., Song Y. S., Lee Y. K., Jeon S. J., Choi J.H., Lee H., Cho M., *J. Am. Chem. Soc.*, *2001*, 123: 10039.
 21. Kotlera Z., Segala J., Sigalovb M., et al *Syn. Met.*, *2000*, 115: 269.
 22. Lakowicz J. R., *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Plenum Press, New York, *1983*, 190.

第四章 立方硅氧烷多枝化合物的合成及其发光性能

§4.1 引言

有机/无机纳米复合材料中无机纳米相的存在,使得材料在性能上有很大飞跃,成为制备高性能及功能性材料重要的手段,是目前材料科学中最富有生机和活力的领域之一。有机硅树枝形聚合物的文献报道始于20世纪80年代末,其研究虽然起步较晚,但近几年来却方兴未艾,其合成范围在不断扩大,有关应用方面的研究也正在积极进行。立方硅氧烷衍生物法制备的纳米复合材料以它独特的优点,如透明均一、耐热阻燃、硬度高、耐刮擦等,引起了人们极大的兴趣^[1]。

立方硅氧烷(Silsequioxane)是一类结构简式为 $(\text{RSiO}_{1.5})_n$ 的化合物。其中R包括氢原子或任一烷基、烃基、亚烷基、芳基、亚芳基或者是烷基、亚烷基等它们的有机功能基团的衍生基团^[2]。主要有无规、梯形、桥型及笼型等不同结构类型^[2]。其中立方(cubic),又称笼型或球型(sphere),其结构和二氧化硅类似,都由硅氧多元环形成的立方多面体组成。立方硅氧烷中的六面体倍半硅氧烷又称 T_8 ,结构对称性非常强,六面体的每个面都由硅氧八元环组成,和二氧化硅类中的沸石或分子筛的结构最为相近,是目前研究最多的一类笼型倍半硅氧烷,分子结构如图4-1所示^[2-3]。

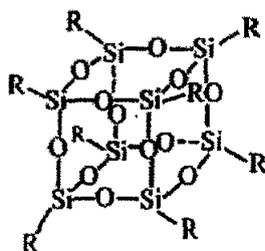


图4-1 六面体倍半硅氧烷(T_8)的结构示意图

T_8 的三维尺寸在1.5 nm左右, 通过在多面体的每个顶点处连入有机官能团, 就可以制备获得具有各种特殊性质的八面体聚合物。在合适的反应条件下, 一些普通的反应如氢化、水解、缩合、酯化、醚化、酰胺化、硫化^[4]等等都可以使立方硅氧烷化合物带上相应的反应性功能基团(如环氧基、氨基、羟基、甲基丙烯基等), 金属基团或生成其各种有机多枝化合物、低聚物。另外, 将有机金属段和无机段结合以提高材料性能是继续发展新应用材料的驱动力, 多面体立方硅氧烷低聚物、试剂或单体是纳米增强有机和无机混合物的一种新的化学技术^[5-7]。在这类纳米复合材料中, 无机相和聚合物间通过强的化学键结合后均匀分布在整个材料中, 不存在无机粒子的团聚和两相间界面结合力弱的问题, 材料的综合性能优异, 制备方法却简便灵活, 易于进行分子结构的设计, 这些都是其他方法难以相媲美的。

§4.2 立方硅氧烷为核心的树枝状化合物的应用

最近两年, 立方硅氧烷化合物研究热点是利用溶胶-凝胶技术将无机-有机立方硅氧烷化合物复合成性能很好的新材料^[2, 7, 8-12]或通过其它途径将无机和有机立方硅氧烷化合物复合以提高材料的性能, 如功能性立方硅氧烷化合物改善环氧树脂^[6, 13-15]。

§4.2.1 光固化树脂

在立方硅氧烷的顶点上引入双键或环氧基, 形成光固化树脂, 在自由基或阳离子光引发剂的作用下固化。由于树脂中含有刚性的无机二氧化硅结构, 因此固化后硬度高, 耐磨性很好, 可以作为一种光固化的耐刮擦性涂料^[16]。在这种树脂中由于有机相是通过共价键和无机刚性硅氧骨架相连的, 因而树脂粘度较低。因此Laine等^[17-18]一直试图将这种树脂用作齿科材料, 代替常用的丙烯酸酯树脂。在一般由无机填料改性的光固化丙烯酸酯树脂组成的齿科材料中, 由于无机填料和有机相间的相互作用较强, 存在粘度较高缺点, 光固化的倍半硅氧烷有效地解决了这个问题。而且这种分子级的复合材料硬度高、耐磨性好、强度高, 是一种非常理想的齿科材料。

§4.2.2 多孔材料

微孔或介孔材料在催化剂或催化剂载体、介电材料、吸附剂、选择性透过膜等领域有着广泛的应用^[19]。Sol-Gel法是制备高比表面积微孔或介孔材料的主要方法之一，但是这种方法周期较长，而且制备的多孔材料中残余有羟基，对材料的亲水性有很大影响。倍半硅氧烷的结构类似于常用的多孔沸石，因此人们希望直接从倍半硅氧烷出发得到价格低廉的多孔材料。多孔材料可以通过交联的倍半硅氧烷加热除去生成小分子物或用氢氟酸腐蚀的方法获得，而最直接的方法是利用氢倍半硅氧烷和含双键的倍半硅氧烷间的硅氢化加成反应来制备多孔材料^[20]。在这种材料中其实存在这两

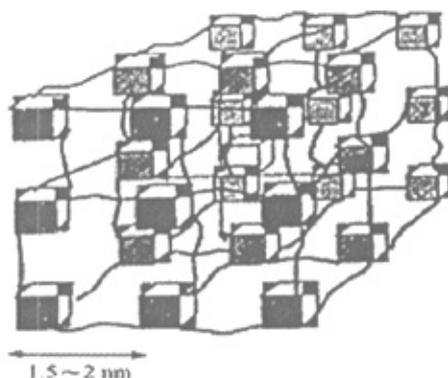


图4-2 多孔材料示意图

种空隙，即倍半硅氧烷立方体内的空隙和立方体间的空隙多孔（如图4-2所示），其中立方体内的空隙直径在0.3 nm左右，体间的孔径在1~50 nm之间。材料的比表面积可达到380~530 m²/g，即孔的表现体积在0.19~0.25之间^[19]。

§4.2.3 耐热阻燃材料

T₈在结构上，类似于一个小小的“沸石”，因而一般都有非常好的耐热性，而且受热分解后的残余物为二氧化硅，并且二氧化硅的含量非常高，有些甚至达到87%（质

量分数), 因而阻燃性非常好。一般的含有双键或环氧基的笼型倍半硅氧烷大分子的单体固化后, 分解温度都可达到225~300℃左右。最近有报道^[21]: 由 $Q_6M^H_8$ 和4-乙烯基环己烯部分加成的产物在200~250℃固化后, 在空气中可稳定到400℃, 更可贵的是这种材料透明、柔韧, 可望作为耐高温的垫圈或窗玻璃。

§4.2.4 改性高分子材料

立方硅氧烷大分子单体既能作为聚合物的预聚体, 固化后得到特定性能的高分子材料, 还能通过共聚、接枝等反应引入高分子链侧基或两端, 得到倍半硅氧烷改性的高分子, 形成 T_8 改性的纳米复合材料。

文献中已报道的高分子主要有聚乙烯^[22]、聚丙烯^[22]、聚对甲基苯乙烯^[23]、聚甲基丙烯酸丁酯^[1]、聚降冰片烯^[1]、环氧树脂^[24]、聚氨酯树脂^[25]、有机硅树脂^[23]、液晶^[26]等。聚合物经立方硅氧烷改性后, 和母体聚合物相比, 燃烧性能和热导电率下降, 而耐氧化性、气体的渗透性、玻璃化转变温度(T_g)、热变形和熔体强度、模量均增加, 尤其以模量的增加最为显著^[4]。非常可贵的是材料的拉伸性能基本不变, 而由其它方法制得的纳米复合材料的拉伸性能一般是下降的。美国Air Force Lab.的研究人员在这方面做了许多工作, 对这类材料寄予了很大的期望, 称之为“下一代的材料”^[1]。对这一类材料进行深入系统的研究, 有望使现有的高分子进入更多更新的领域。

§4.2.5 其它方面的应用

T_8 应用不仅限于工程材料, 而且也能作为特殊的功能材料。如Morón等^[22]利用 $Q_6M^H_8$ 和分子结构中含二乙烯基的二茂铁间的加成反应合成出了含 T_8 导电聚合物, 可用于电极表面的改性。

以 T_8 为中间体可以方便地制备出不同结构和功能的聚合物纳米复合材料, 目前这一领域的研究已经逐渐从结构材料转向功能材料(如催化、导电材料等), 但对它的研究还远未充分, 还有很大的潜力可挖。因为从理论上讲, 在 T_8 分子结构中可以连接各种不同的官能团, 形成光、电、磁, 甚至生物材料等, 这些的材料制备以及结构与性能的关系等都有待进一步研究。相信在不远的将来, 以廉价的水玻璃或低温非碳热

法得到的硅化合物为原料制备的以 T_8 为核的聚合物纳米材料将成为新兴的一类材料。

§4.3 化合物的合成及其表征

§ 4.3.1 主要化学药品和仪器

三氯硅苯烷 (AR) 购自 Acros 公司, 四氢呋喃 (THF)、无水乙醇、苯胺及对硝基苯甲醛和对二甲替氨基苯甲醛等试剂均为市售分析纯药品。

GCT-TOF 型核磁共振仪; UV-Vis TU-1800 spc 紫外-可见分光光度计; 英国 Edingburgh 920 型稳态/瞬态荧光光谱仪。

§ 4.3.2 实验部分

最简单的立方硅氧烷化合物是氢基立方硅氧烷化合物 (hydridosilsesquioxane) 简称为 (HSSO) 是指三维立方体的硅原子上的取代基是氢基的硅氧烷化合物, 一般也直接称为立方硅氧烷化合物^[2]。HSSO 是完全的带无机功能基团的化合物。由 HSSO 组成的一系列的无机聚合树脂成为气体填充, 夹层绝缘体等半导体制造的选择材料^[9], 而立方硅氧烷薄膜电性能的研究显示了该材料电性能的双稳定性^[32]。

早在1960年, Brown^[43]等人就利用两步法首次合成了有机立方硅氧烷化合物。实验第一步是三氯硅苯烷的水解反应, 第二步是其水解产物在苯溶剂中用氢氧化钾作为催化剂进行脱水缩合反应。Frye and Collins^[33]首先在实际生产中合成了 $(RSiO_{3/2})_{10-16}$ 的低聚物。他们通过将三氯硅甲烷的苯溶液缓慢滴加到苯和浓硫酸的溶液中制得。而 $(RSiO_{3/2})_8$ 通过三甲氧基硅烷在乙酸、环己烷和氢氟酸的混合溶液中反应而得。从此通过控制不同反应条件制备各种功能性立方硅氧烷化合物的研究开始兴起^[30]。

本章为介绍实验中已经制得的带活性八功能基团的立方硅氧烷多枝化合物的制备和特性, 主要是苯基立方硅氧烷多枝化合物。

§4.3.2.1 八苯基立方硅氧烷化合物 (Octaphenylsilsesquioxane, OPS)

OPS的制备一般通过三氯硅苯烷 ($PhSiCl_3$) 的水解和缩聚反应制得^{[5][35]}。将称量的 $PhSiCl_3$ (50.0 g, 0.24 mol) 置于配有电磁搅拌、球形冷凝管的单口圆底烧瓶。在剧烈

搅拌下,加入250 mL苯;后缓慢加水,反应体系在室温下水解48 h。分去水层,用蒸馏水多次反复洗涤,直到下层水相无 Cl^- 。再将上层溶液转入单口烧瓶(500 mL),加入8.3 mL (0.015 mol) 30% $\text{PhN}^+(\text{CH}_3)_3\text{OH}^-$ 的甲醇溶液。在电磁搅拌下,将混合物回流48 h,确保重排反应完全。冷却到室温,可得白色微晶粉末的产物,过滤得phenyl- T_8 (实际产量28.0 g,实际产率87%)。

母液可继续沉积得晶体,试验表明少量物质进一步回流可得98%的产率。以上的取代过程及近期的报道均可得同样的产物。用热的邻二氯苯重结晶,抽滤即可得OPS。反应式可表示如图4-3:

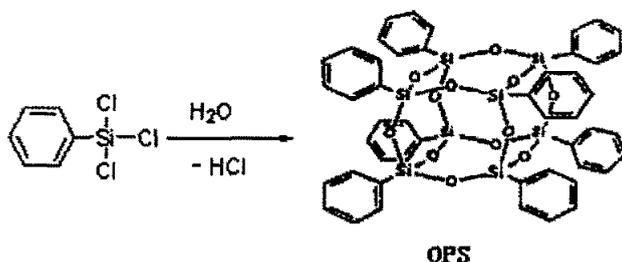


图4-3 八苯基立方硅氧烷化合物 (OPS) 的合成

$^1\text{H NMR}$: (CDCl_3 , ppm) δ 7.2~7.4 (m, 40H), Element analysis(%): Calcd. C, 55.8; H, 3.88. Found C, 55.59; H, 3.90.

苯基立方硅氧烷化合物(OPS)也就是在三维立方的硅原子上的取代基是苯基。聚苯基立方硅氧烷聚合物的分子量分布范围比较宽,分子量在 $1\sim 10^5$ 范围内聚合物分子呈刚性直链状,在 10^5 以上则呈支链状^[2]。同时OPS有很高的热稳定性和光电性质,在感光性树脂方面应用很突出;也可用于涂膜材料尤其是光电、绝缘材料、热涂料等^[31]。OPS还可作为半导体装置的保护层,气体分离膜、陶瓷工业、抑癌药物等方面的材料^[2],带有机功能基团的OPS在电、光、机械和化学性能等方面的应用也很广泛^[32-46],同时OPS可以作为进一步合成很多其它立方硅氧烷多枝化合物的母体。

§4.3.2.2 八硝基苯立方硅氧烷化合物 (Octa(nitrophenyl)silsesquioxane, ONPS)

在电磁搅拌下, 将OPS 50 g (48.4 mmol) 缓慢加入到盛有少量预先用冰水冷却的 300 mL发烟HNO₃的单口瓶中。当OPS加料完毕, 在0℃下继续搅拌混合物30分钟; 升温至室温搅拌20 h。通过砂心漏斗过滤后的溶液倒在250 g冰上, 当冰融化后, 进行过滤得很细的黄色沉淀, 分别用 (~100 mL×5) 蒸馏水洗涤直到pH=6.0; 然后 (~100 mL×2) 无水乙醇反复洗涤。常温真空干燥箱过夜干燥; 将干燥后所得的淡黄色固体溶于少量乙腈, 将溶液过滤。滤液缓慢滴入无水乙醇, 过滤、室温真空干燥可得产物。即得产物60.0 g (43.1 mmol, 89.1%)。反应式可表示如图4-4:

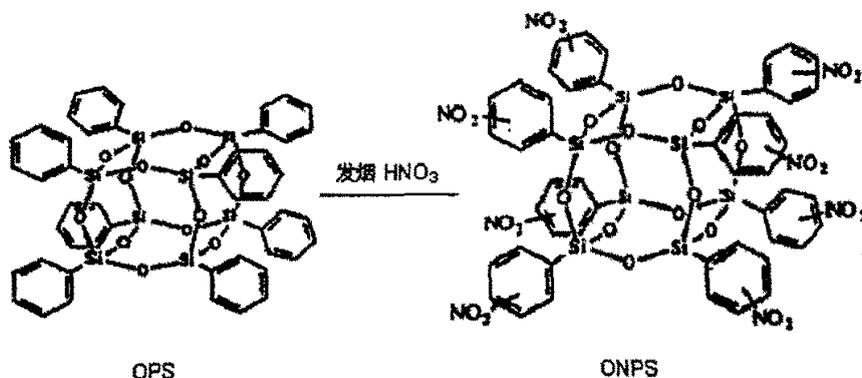


图 4-4 八硝基苯立方硅氧烷化合物 (ONPS)的合成

¹H NMR: (CDCl₃, ppm) δ 7.6~8.0 (m, 2H) δ 8.1~8.3 (s, 4H) δ 8.3~8.6 (d, 1H)

Element analysis(%): Calcd. C, 41.37; H, 2.30; N, 8.05. Found C, 39.26; H, 2.85, N, 10.61.

ONPS 与其它树脂混合, 可以降低材料的玻璃化温度, 提高材料的热稳定性^[6]。Olsson K. 曾经尝试着把八硝基复合物还原成有用的活性八氨基复合物, 但没有成功, 因此研究者们将硝基苯取代物称为“惰性物”^[4]。但是 ONPS 可以作为合成很重要的八氨基苯立方硅氧烷化合物及其多枝化合物的前驱体。

§4.3.2.3 八氨基苯立方硅氧烷化合物 [octa(aminophenyl)silsesquioxane, OAPS]

OAPS的制备步骤如下^[4]: 将ONPS (2.0 g, 1.435 mmol, -NO₂ 11.48 mmol) 和5wt% Pd/C (244 mg, 0.115 mmol) 加入到一个100 mL、配有球形冷凝管以及氮气保护的四口烧瓶中。在通氮气的条件下将20mL已蒸馏过的THF和三乙胺 (16.0 mL, 114.8 mmol) 加入其中。继续通氮气, 将混合物加热到60℃后, 剧烈搅拌、缓慢滴加80% (2.09 mL, 46.0 mmol) 的甲酸缓慢滴入其中。反应过程中不断地有CO₂放出, 观察到溶液分为两层。经过5 h搅拌后, 倾析分去THF层; 再加入40 mL THF和50 mL水, 直至泥状物成为一个黑色的悬浮物。反复加入蒸馏水于滤液中, 不断地旋转蒸发除去三乙胺。反复洗涤、抽滤, 得肉色固体。真空干燥, 得固体粉末。再将所得的固体粉末溶于乙腈, 反复过滤、洗涤, 分别收集滤液和滤渣。产物实际产量1.2 g。反应式可表示为:

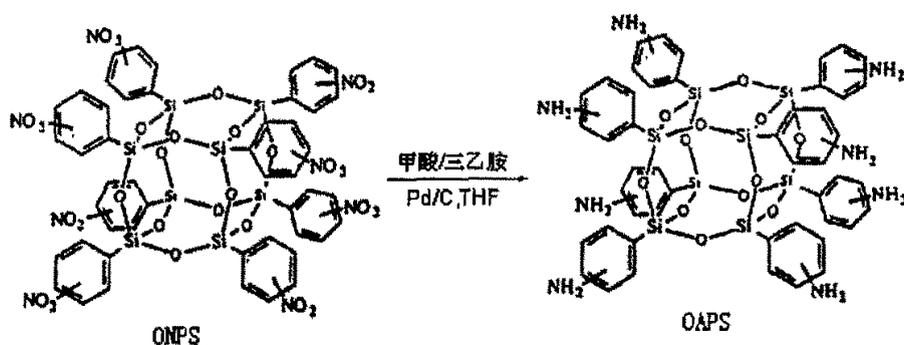


图 4-5 八氨基苯立方硅氧烷化合物 (OAPS) 的合成

¹H NMR: (DMSO-d₆, ppm) δ 5.0~5.2 (s, 2H) δ 6.6~7.6 (m, 2H) δ 8.2 (m, 1H)

Element analysis(%): Calcd. C, 49.97; H, 4.19; N, 9.71. Found C, 43.49; H, 4.43; N, 7.88.

OAPS具有很好的高温性能, 表现出一些液晶行为^[13, 47]。OAPS可以作为合成缩氨酸的底物、离子交换树脂聚合物、薄膜有机晶体管、阻燃材料等, 还可以和染料、手性分子等发生部分反应^[4]。OAPS也可以作为许多材料很有潜力的纳米结构的核心, 如高温纳米复合物的合成和产物母体, 有机发光二极管、三维传导的多枝化合物, 高

温渗透多孔催化材料的模板、传感器、分离器等^[47, 48]。OAPS可以用于层结构材料的制备,是层结构材料很好的中间隔离层^[9],还可以作为控制纳米尺寸有机和无机组分的周期和链接的结构材料的纳米尺寸的砌块^[48]。

§4.3.2.4 八(4-硝基苯甲醛缩苯氨基)立方硅氧烷化合物(OAPSDX)的合成

在配有干燥管、电磁搅拌和球形冷凝管的单口圆底烧瓶中,将 0.1011 g OAPS 和 0.14 g 对硝基苯甲醛加入到 15 mL 无水乙醇中,回流温度搅拌 12 h。反应过程中,观察到反应物逐渐由棕色变为黄色。反应结束后,冷却、常压过滤。用无水乙醇反复洗涤所得固体,直到滤液无色为止。将固体真空过夜干燥。反应式如图 4-6 所示:

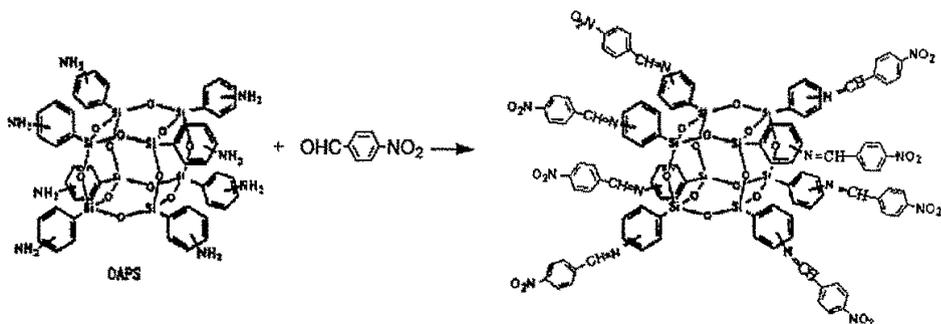


图 4-6 OAPSDX 的合成

对所得产物的红外测试可以看出:在 1639.26 处有较强吸收,说明有 C=N 官能团。¹H NMR(DMSO-d₆, ppm): δ 8.38-8.41 (s, 3H), δ 8.20-8.23 (d, 6H), δ 7.85-8.00 (d, 4H), δ 6.6-7.85 (m, 55H)。

§4.3.2.5 八(4-N,N-二甲基苯甲醛缩苯氨基)立方硅氧烷化合物(OAPSNN)的合成

具体实验步骤同 OAPS 与对硝基苯甲醛反应。0.15 g OAPS, 0.2 g N,N-二甲基苯甲醛,无水乙醇 20 mL。反应式如图 4-7 所示:

同样对产物的红外测试图谱分析可看出：在 1603.35 处有吸收峰。

$^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6 , ppm): δ 7.96 (s, 1H), δ 7.65-7.72 (d, 3H), δ 6.75-6.84 (d, 4H).

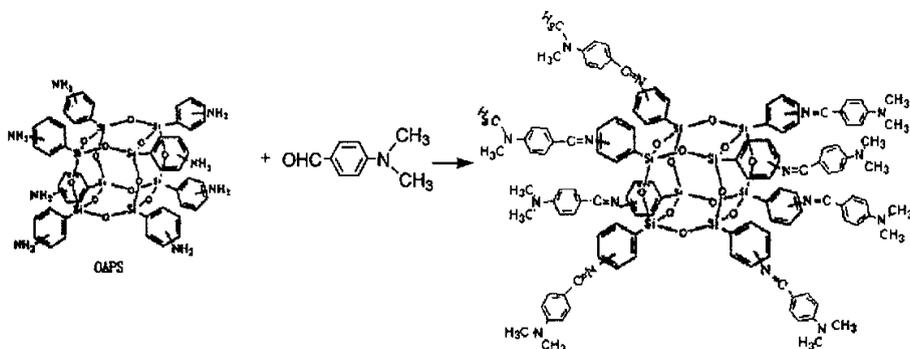


图 4-7 OAPSNN 的合成

§4.3.2.6 4-N, N-二甲基苯甲醛缩苯氨(DSA)和 4-硝基苯甲醛缩苯氨(NSA)的合成

在 100 mL 的圆底烧瓶中，分别加入 10 mmol 取代苯甲醛（即对硝基苯甲醛和对二甲替氨基苯甲醛）、11 mmol 苯胺及 20 mL 无水乙醇，常温搅拌直至固体取代苯甲醛全部溶解为止。此时加热升温至回流，反应 2 h。反应结束后，减压抽滤蒸除 3/4 的溶剂乙醇，冷却。可以观察到有沉淀析出（若没有析出固体，可以常温减压抽真空，片刻，立即有固体物质析出）。后滴加 95% 乙醇洗涤、抽滤，得到黄色固体。后用 95% 乙醇重结晶，真空过夜干燥。得到产物。

§4.4 立方硅氧烷多枝化合物在溶液中的线性光学性能研究

§4.4.1 立方硅氧烷多枝化合物的吸收光谱

化合物 OPS、ONPS、OAPS、OAPSDX 和 OAPSNN 的结构区别在于：在立方硅氧烷“核”的八个顶点上的硅原子为连接点，分别连接不同种类的官能团（如苯基、硝基苯基、氨基苯基、4-硝基苯甲醛缩苯氨基和 4-N,N-二甲基苯甲醛缩苯氨基）作为“枝”构筑成三维空间结构。

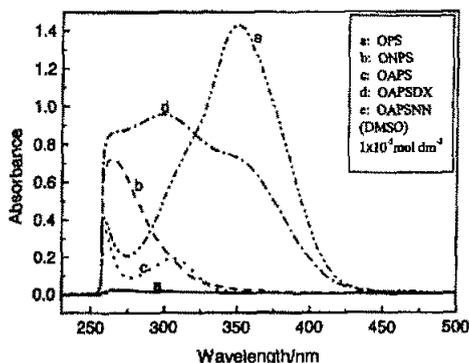


图 4-8 立方硅氧烷及其多枝化合物在 DMSO 中的紫外-可见吸收光谱图

从图 4-8 中可以看出：立方硅氧烷多枝 OPS 在紫外-可见几乎没有吸收。这是因为立方硅氧烷“核”为非生色团，位于“核”顶点上的八个苯环彼此并未通过硅氧烷“核”形成强的共轭；同时由于苯环的吸收峰位于远紫外区域，所以 OPS 在图 4-8 中未观测到有吸收的现象。

ONPS 具有明显的吸收峰，其吸收峰位于 264 nm 处；而 OAPS 除了在这一区域（259 nm）有吸收外，在 306 nm 也有一明显的吸收带。这是因为立方硅氧烷“核”中的硅原子具有强的电子接受能力^[49-50]，这样，在硅氧烷顶角点上的硅原子引入硝基苯基（ONPS）和氨基苯基（OAPS）后，对前者来说，具有“A- π -A'”结构特征（其中 A 和 A' 分别为硅氧烷和硝基， π 为苯环）；对于后者来说构成了“A- π -D”（其中 A 和 D 分别为硅氧烷和氨基），这样就不难理解，与 OAPS 相比，ONPS 的最大吸收峰明显红移。另外，在 ONPS 结构中的硝基是一生色团，以致 ONPS 的吸光度远大于 OAPS。

OAPSDX 和 OAPSNN 为立方硅氧烷-席夫(Schiff)碱衍生物，与 ONPS 和 OAPS 相比，OAPSDX 和 OAPSNN 分子的共轭程度明显增加，因而它们的吸收峰位也表现出红移。如 OAPSDX 的最大吸收峰红移至 ~ 296 nm，而 OAPSNN 的吸收峰则红移至 ~ 351 nm。其原因也是由于 OAPSDX 和 OAPSNN 分子分别为“A- π -A'”（其中 A 和 A' 分别为硅氧烷和硝基， π 则为苯甲醛缩苯氨基）和“A- π -D”（其中 A 和 D 分

别为硅氧烷和氨基, π 则为苯甲醛缩苯氨基) 结构特征。与 OAPSNN 相比, 由于在 OAPSDX 中, 苯环的端基为硝基, 而硝基的拉电子性使得与苯环共轭时电子的密集度降低, 紫外吸收的峰位发生蓝移。

在立方硅氧烷的环外挂上八个光功能基团(如: 4-硝基苯甲醛缩苯氨基和 4-N,N-二甲基苯甲醛缩苯氨基), 由于独特的空间位阻, 使这些光功能基团彼此间难以聚集, 从而克服了光功能化合物常见的颇为棘手的“凝聚作用”所带来的负效应。为了考察这一点, 我们还合成了 4-硝基苯甲醛缩苯氨 (DSA) 和 4-N,N-二甲基苯甲醛缩苯氨 (NSA)。图 4-9 为同一浓度下的 4-硝基苯甲醛缩苯氨 (DSA)、4-N,N-二甲基苯甲醛缩苯氨 (NSA)、八(4-硝基苯甲醛缩苯氨基)立方硅氧烷 (OPASDX) 和八(4-N,N-二甲基苯甲醛缩苯氨基)立方硅氧烷 (OAPSNN) 的吸收光谱。

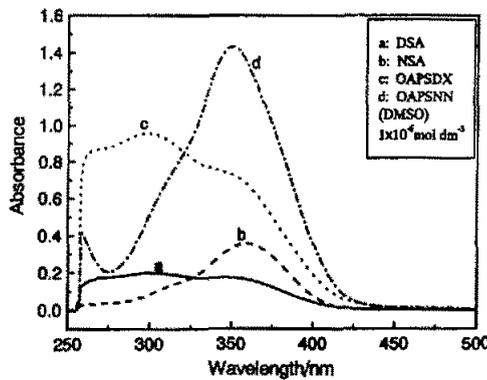


图 4-9 DSA、NSA、OPASDX 和 OAPSNN 在 DMSO 中的紫外-可见吸收光谱图

表 4-1 溶剂 DMSO 中, 类似物质吸光度比较

浓度(mol·dm ⁻³)	OAPSDX	DSA	OAPSNN	NSA
10 ⁻⁵	0.9582	0.2001	1.4311	0.3589
10 ⁻⁶	0.0833	0.0232	0.132	0.0322

从图 4-9 和表 4-1 中可以明显看出: OAPSDX 和 OAPSNN 分别比 DSA 和 NSA 的吸收有着显著的增强。其中 OAPSDX 的摩尔吸光度是 DSA 的摩尔吸光度约 4 倍, OAPSNN 的摩尔吸光度大约是 NSA 摩尔吸光度的 3 倍。

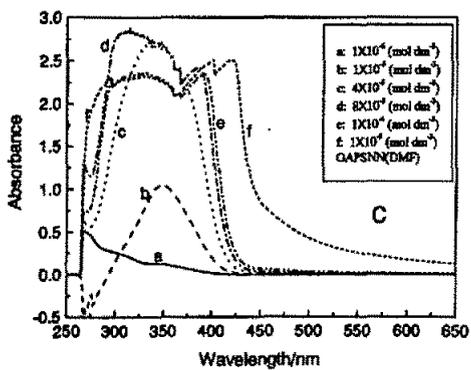
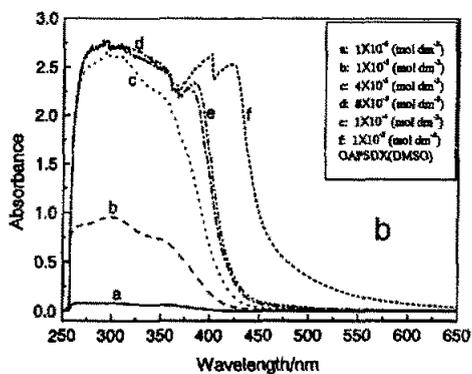
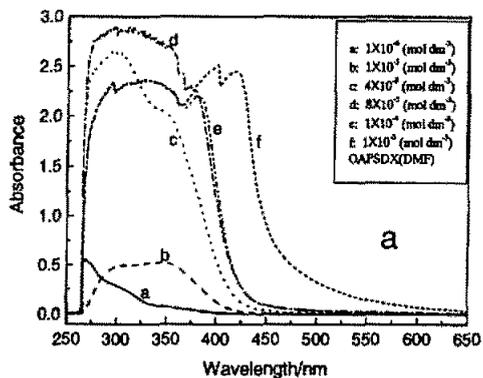
由图 4-9 还可以看出, OAPSDX 和 DSA 的吸收峰形颇为相似, 都具有明显的单峰, 只是表现为在 260 nm~400 nm 处都有宽的吸收峰。而 OAPSNN 和 NSA 的吸收峰形也同样极为类似, 也是在 260 nm~400 nm 处都有较强的吸收, 并伴随着双峰的出现, 即在 258 nm 处有一吸收。也就是说: 与 OAPSDX 和 DSA 的不同之处在于, OAPSNN 与 NSA 为双峰, 且最大吸收峰都明显红移, 最大吸收峰的摩尔吸光度较大。这就证明 OAPSDX 和 DSA 分子中的有效吸收基团相似 (OAPSNN 和 NSA 的有效吸收基团也相似)。由于八(4-硝基苯甲醛缩苯氨基)立方硅氧烷(OAPSDX)和八(4-N,N-二甲基苯甲醛缩苯氨基)立方硅氧烷(OAPSNN)分子中含八个 4-硝基苯甲醛缩苯氨基(DSA)和 4-N,N-二甲基苯甲醛缩苯氨基(NSA)吸收基团, 从而使得 OAPSDX 和 OAPSNN 吸光度明显增大。

§4.4.2 立方硅氧烷多枝化合物的浓度效应

§4.4.2.1 立方硅氧烷多枝化合物及其相互的浓度效应比较

图 4-10 (a~d) 分别为 OAPSDX 和 OAPSNN 在不同溶剂 DMF 和 DMSO 中, 不同浓度 ($1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) 下各物质的紫外-吸收光谱图。

从图 4-10、表 4-2 和表 4-3 中, 我们可以明显看出: OAPSDX 和 OAPSNN 二者在溶剂 DMF 和 DMSO 中的摩尔吸光度, 随着浓度从 $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 至 $4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的逐渐增大而增加; 并且到 $4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时摩尔吸光度表现为最大。尔后, 随着浓度从 $8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 增加到 $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 摩尔吸光度表现为平台。说明: 对于 OAPSDX 和 OAPSNN 在溶剂 DMF 和 DMSO 中的最佳摩尔吸光度对应的浓度为 $4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。



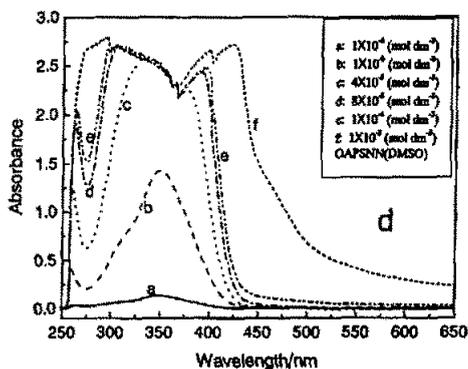


图 4-10 (a~d) 不同浓度的 OAPSDX 和 OAPSNN 在 DMF 和 DMSO 中的紫外-可见吸收光谱图

表 4-2 OAPSDX 和 OAPSNN 在几种浓度中的摩尔吸光度

浓度 (mol·dm ⁻³)	OAPSDX		OAPSNN	
	DMF	DMSO	DMF	DMSO
1×10 ⁻⁶	0.5563	—	0.5160	0.0312, 0.1320
1×10 ⁻⁵	0.5266	0.9582	1.0488	0.4171, 1.4311
4×10 ⁻⁵	2.6566	2.6708	2.7122	1.2412, 2.5621

表 4-3 OAPSDX 和 OAPSNN 在几种浓度中的最大吸收峰对应的吸收波长

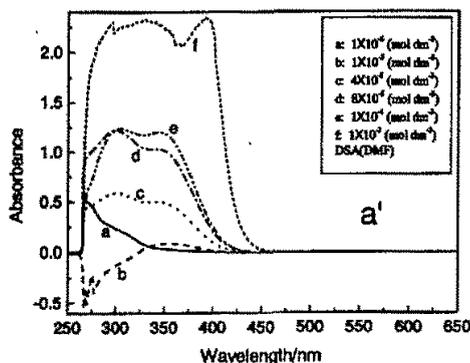
浓度 (mol·dm ⁻³)	OAPSDX		OAPSNN	
	DMF	DMSO	DMF	DMSO
1×10 ⁻⁶	269nm	—	269nm	259nm, 351nm
1×10 ⁻⁵	~344nm (宽峰)	~298nm (宽峰)	348nm	259nm, 351nm
4×10 ⁻⁵	~297nm	~294nm	334nm	260nm, 341nm

§4.4.2.2 立方硅氧烷多枝化合物与相应席夫(Schiff)碱的浓度效应比较

图 4-11 (a'~d') 分别为 DSA 和 NSA 在不同溶剂 DMF 和 DMSO 中, 不同浓度 ($1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) 下各物质的紫外-吸收光谱图。

从图 4-11、表 4-4 和表 4-5 中, 我们可以明显看出: DSA 和 NSA 在溶剂 DMF 和 DMSO 中的摩尔吸光度, 并不像 OAPSDX 和 OAPSNN 在溶剂 DMF 和 DMSO 中那样有规律的变化。而是当浓度从 $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 至 $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 变化时, 无明显的吸收规律。即: 当浓度为 $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时, DSA 和 NSA 在 DMF 中均有的吸收峰出现; 但在 DMSO 中均没有明显的吸收。当浓度为 $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时, DSA 和 NSA 在 DMF 中均没有吸收峰出现, 只是 NSA 在 DMSO 中有一吸收峰出现。继续将浓度从 $4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 增大到 $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 二者的摩尔吸光度逐渐增大。当再增大浓度时, 摩尔吸光度成为平台, 说明此时浓度过大, 浓度与相应吸光度已不再呈线性关系。

对图 4-10a 与图 4-11 a', 表 4-2 与表 4-4 的比较, 我们可以发现: 在 DMF 中, 浓度为 $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 和 $4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时, OAPSDX 的摩尔吸光度均高于相应浓度 DSA 的摩尔吸光度。即在 OAPSDX 结构中, 与 DSA 相同发光基团数量的增加有利的提高了 OAPSDX 的摩尔吸光度。



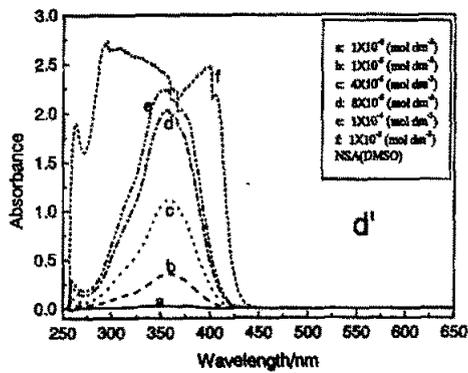
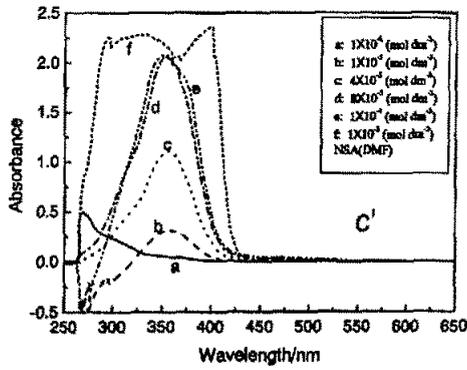
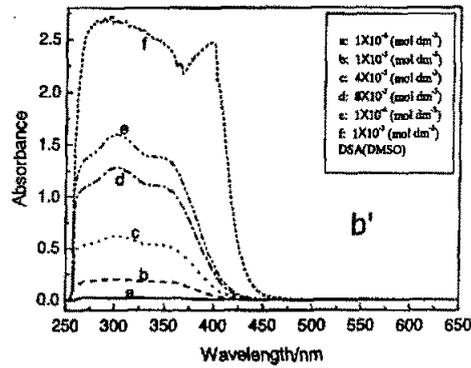


图 4-11 (a'~d') 不同浓度的 DSA 和 NSA 在 DMF 和 DMSO 中的紫外-可见吸收光谱图

表 4-4 DSA 和 NSA 在几种浓度中的摩尔吸光度

浓度 (mol·dm ⁻³)	DSA		NSA	
	DMF	DMSO	DMF	DMSO
1×10 ⁻⁶	0.5137	—	0.5021	—
1×10 ⁻⁵	—	—	—	0.3589
4×10 ⁻⁵	0.5883	0.6212	1.1094	0.1162, 1.1176
8×10 ⁻⁵	1.2254	1.2859	2.0752	0.2430, 2.0436
1×10 ⁻⁴	1.2408, 1.2033	1.5988	2.0759	0.3111, 2.2507

表 4-5 DSA 和 NSA 与表 4-4 的相应吸收峰对应的吸收波长

浓度 (mol·dm ⁻³)	DSA		NSA	
	DMF	DMSO	DMF	DMSO
1×10 ⁻⁶	269nm	— (宽峰)	269nm	—
1×10 ⁻⁵	—	— (宽峰)	—	359nm
4×10 ⁻⁵	~300nm (宽峰)	~302nm (宽峰)	356nm	259nm, 358nm
8×10 ⁻⁵	~299nm (宽峰)	~303nm (宽峰)	355nm	259nm, 356nm
1×10 ⁻⁴	305nm, 344nm	~303nm (宽峰)	349nm	258nm, 352nm

对图 4-10 与图 4-11 相应的图谱比较, 我们均可发现这样的规律, 在此不再一一列举。由此说明分子结构中相同的发光基团数量的增加有利于提高该物质摩尔吸光度。

§4.4.3 立方硅氧烷及其多枝化合物的单光子荧光图谱

§4.4.3.1 激发波长的影响

图 4-12 为在两种不同激发波长 (300 nm 和 360 nm) 的光激发下, 化合物 OSAPSDX 和 OAPSNN 在 DMF 溶剂中的单光子荧光光谱图。从图 4-12a 可以看出, 在溶剂 DMF 中, 随着激发波长从 300 nm 增加到 360 nm, OAPSDX 的发光峰均发生了明显的红移, 从 446 nm 增加到 456 nm。另外, 还可看出, 用短波长激发可观测到双荧光峰, 分别在 360 nm 和 446 nm; 同样用 360 nm 波长的激发时, 也观测到双荧光峰, 分别位于 456 nm 和 492 nm。且用长波 360 nm 激发时, 获得的荧光强度是短

波 300 nm 激发的约 3 倍。

从图 4-12b 可以看出,在溶剂 DMF 中,随着激发波长从 300 nm 增加到 360 nm, OAPSNN 的发光峰也同样发生了明显的红移,从 436nm 增加到 458nm。另外,还可看出,当用短波长激发时只可观测到吸光范围较大的单荧光峰。且用长波 360 nm 激发时,获得的荧光强度是短波 300 nm 激发的约 2 倍。

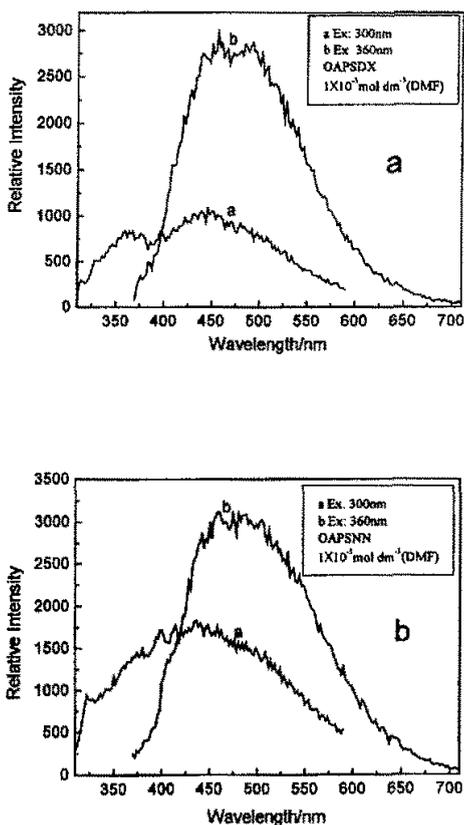


图 4-12 OAPSDX 和 OAPSNN 在 DMF 中的单光子荧光光谱图

图 4-13 为在两种不同激发波长 (300 nm 和 360 nm) 的光激发下, 化合物 OSAPSDX 和 OAPSNN 在 DMSO 溶剂中的单光子荧光光谱图。从图 4-13a 可以看出, 在溶剂 DMSO 中, 随着激发波长从分别用 300 nm 增加到 360 nm, OAPSDX 的

发光峰均发生了明显的红移, 从 430 nm 增加到 442 nm。另外, 还可看出, 用短波长激发可观测到双荧光峰, 分别在 376 nm 和 430 nm; 然而当用 360 nm 的波长激发时, 只观测到单荧光峰, 峰位于 442 nm。且用长波 360nm 激发时, 获得的荧光强度是短波 300 nm 激发的约 2 倍。

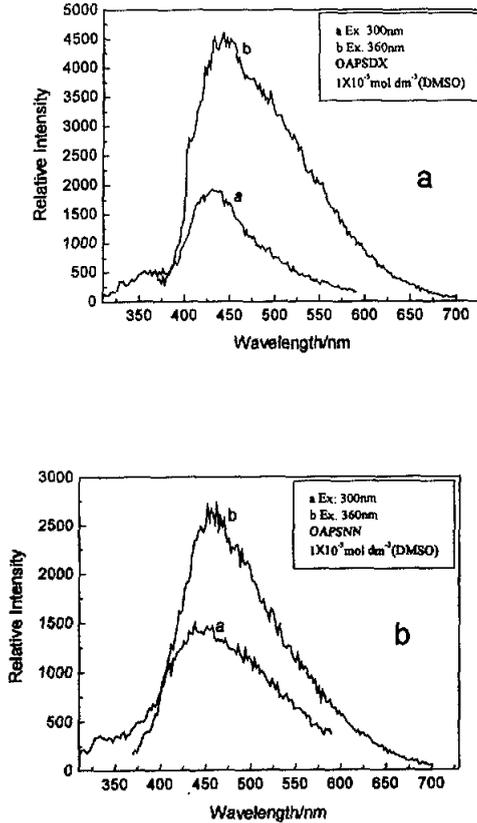


图 4-13 OAPSDX 和 OAPSNN 在 DMSO 中的单光子荧光光谱图

从图 4-13b 可以看出, 在溶剂 DMSO 中, 随着激发波长从 300 nm 增加到 360 nm, OAPSNN 的发光峰也同样发生了明显的红移, 从 438 nm 增加到 462 nm。另外, 还可看出, 当用短波长激发时只可观测到吸光范围较大的单荧光峰。且用长波 360 nm 激发时, 获得的荧光强度是短波 300 nm 激发的约 2 倍。

综上所述, OAPSDX 和 OAPSNN 在溶剂 DMF 和 DMSO 中, 其最大峰位均随着激发波长的逐渐增大而向长波方向移动。

§ 4. 4. 3. 2 溶剂的影响

相同激发波长下, 不同物质在 DMF、DMSO 中的荧光强度和最大荧光峰位的表现结果不同。从图 4-12a、图 4-13a 和表 4-6 可以看出: 随着溶剂极性从 DMF 增大到 DMSO, OAPSDX 的最大荧光峰位所对应的波长发生蓝移, 同时荧光强度明显增强。即: 在 300 nm 波长激发时, 由 446 nm (DMF) 蓝移至 436 nm (DMSO), 荧光强度由~1080 (DMF) 增大至~1830 (DMSO); 而在 360nm 波长激发时, 由 456 nm 蓝移至 442 nm, 荧光强度由~2970 (DMF) 增大至~4600 (DMSO)。

表 4-6 OAPSDX 和 OAPSNN 在 DMF 和 DMSO 中,
同一浓度 ($1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)、不同激发波长的最大荧光峰及相应的波长

	OAPSDX		OAPSNN	
	DMF	DMSO	DMF	DMSO
峰位(Ex=300 nm)	360nm, 446 nm	376 nm, 430 nm	436 nm	438 nm
荧光强度	835, 1081	560, 1926	1830	1500
峰位(Ex=360nm)	456 nm, 492 nm	442 nm	458 nm	462 nm
荧光强度	2974, 2869	4602	3118	2746

从图 4-12b, 4-13b 和表 4-6 可以看出: 随着溶剂极性从 DMF 增大到 DMSO, OAPSNN 的最大荧光峰位所对应的波长却发生红移, 同时荧光强度却有一定的降低。即: 在 300 nm 波长激发时, 由 436 nm (DMF) 红移至 438 nm (DMSO), 荧光强度由~1830 (DMF) 减小至~1500 (DMSO); 而在 360nm 波长激发时, 由 458 nm (DMF) 红移至 462 nm (DMSO), 荧光强度由~3200 (DMF) 减小至~2750 (DMSO)。

由此我们可以再次说明: 因为 OAPSDX 和 OAPSNN 为立方硅氧烷-席夫(Schiff)碱衍生物, 二者分子的共轭程度明显增加。只是 OAPSDX 的分子为“A- π -A'”(其中

A 和 A' 分别为硅氧烷和硝基, π 则为苯甲醛缩苯氨基); 而 OAPSNN 分子为 “A- π -D” (其中 A 和 D 分别为硅氧烷和氨基, π 则为苯甲醛缩苯氨基)。即: “A- π -A'” 类化合物 (如: OAPSDX) 的荧光强度随着溶剂极性增大而升高, 且荧光峰的峰值位置随着溶剂极性的增大而明显蓝移趋势。“A- π -D” 类化合物 (如: OAPSNN) 的荧光强度随着溶剂极性增大而下降, 且荧光峰的峰值位置随着溶剂极性的增大而明显红移趋势。

§ 4. 4. 3. 3 OAPSDX 和 OAPSNN 对发光的影响

与 DSA 相比, OAPSDX 的结构中, 含有 8 倍于 DSA 的席夫(Schiff)碱的结构。即: 如果 8 个定点全部反应, 则其发光强度会明显的强于 DSA。类似的, OAPSNN 与 NSA 也会有相同的表现。图 4-14 为在 300 nm 激发波长下, 不同浓度 (浓度分别为 $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 和 $8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) 的 OAPSDX 和 DSA 在 DMF 中的单光子荧光图谱。图 4-15 为在 360 nm 激发波长下, 不同浓度 (浓度分别为 $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 和 $8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) 为 OAPSNN 和 NSA 在 DMSO 中的单光子荧光图谱。

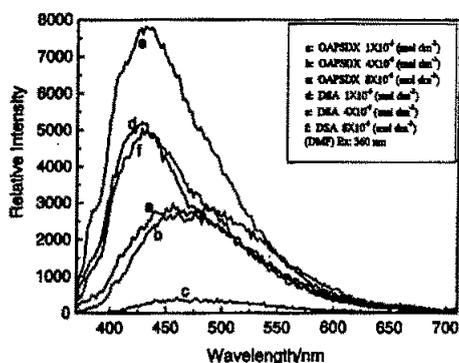


图 4-14 OAPSDX 和 DSA 在 DMF 中的单光子荧光图谱
(浓度分别为 $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 和 $8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; Ex: 300 nm)

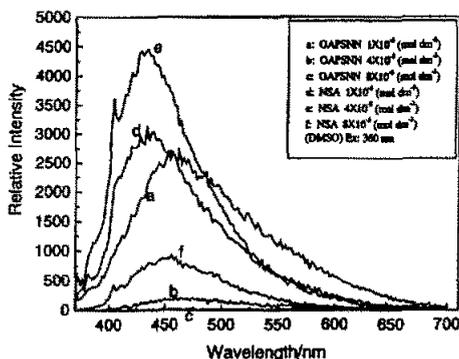


图 4-15 OAPSNN 和 NSA 在 DMSO 中的单光子荧光图谱

(浓度分别为 $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 和 $8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; Ex: 360nm)

从图 4-14 和 4-15 的单光子荧光图谱中, 我们可以明显看出: 立方硅氧烷多枝化合物的单光子荧光强度要明显的强于单纯的席夫(Schiff)碱化合物。且因为硅氧烷多枝化合物为大的枝状共轭化合物, 与单纯的席夫(Schiff)碱化合物相比, 它们均又发生了一定程度的红移。

单光子荧光图谱表明: 与 DSA 和 NSA 相比较, OAPSDX 和 OAPSNN 的荧光强度不是单纯的与各自相应的席夫(Schiff)碱成倍数关系。即: 当浓度为 $4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 和 $8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时, 在一定程度上的荧光强度反而会随着浓度的增加而减小。可能是因为发生了淬灭。

根据对图谱的分析可以得出结论, 因为多枝化合物(如 OAPSDX 和 OAPSNN)的枝在能量的吸收过程中, 自身发生了一定的扭曲, 从而消耗了一定的能量, 从而导致了多枝化合物的荧光强度反而降低。这符合多枝化合物的特点。

§4.5 结论

- (1) 根据分子设计的思想, 为了增大吸光度, 用以提高分子激发态跃迁偶极矩。本论文合成了一组以立方硅氧烷为母体的化合物: OPS、ONPS、OAPS、OAPSDX

和 OAPSNN。并对其进行了一些表征，事实证明实验设想可行。

- (2) 在立方硅氧烷的环外挂上八个光功能基团，由于独特的空间位阻，使这些光功能基团彼此间难以聚集，从而克服了光功能化合物常见的颇为棘手的“凝聚作用”所带来的负效应。
- (3) OAPSDX(八(4-硝基苯甲醛缩苯氨基)立方硅氧烷化合物)和 OAPSNN(八(4-N, N-二甲基苯甲醛缩苯氨基)立方硅氧烷化合物) 均比相应的席夫(Schiff)碱 DSA 和 NSA 的发光强度高；同时与 ONPS 和 OAPS 相比，因立方硅氧烷-席夫(Schiff)碱分子共轭度的增加，它们的吸收峰位也表现出红移。
- (4) 因 OPS 为立方体结构，它具有八个角完全相同的官能团。以立方硅氧烷为“核”，八个角连接光功能基团后，多枝化合物在吸收激发能量的同时，其自身会发生一定的扭曲，从而使得其荧光强度不是简单的随着激发光的增强而增强，而是有时反而降低。这符合多枝化合物的特点。
- (5) 在对 OPS 进行硝化时，因为实际的硝化反应过程中， $-NO_2$ 分别连接在苯环的对位和间位，使得硝化取代后所得产物 ONPS 存在对位和间位两种产物。因此再以 ONPS 为反应物进行下一步实验时，所得物质为混合物。如何提纯、分离该物质，有待进一步的研究。
- (6) OPS、ONPS、OAPS、OAPSDX 和 OAPSNN 分子的热重分析及双光子荧光等相关性能正在测试中。

参考文献

1. Lichtenhan J D, Haddad T S, Schwab J J., et al., **Polymer Preprints.**, 1998, 39 (1): 489.
2. Baney R. H., Makoi I., Akihito S., etc., Silsesquioxanes, **Chem. Rev.**, 1995, 95: 1409-1430.
3. Agaskar P A., **Inorg. Chem.**, 1991, 30: 2707.
4. Laine Richard M, Tamaki Ryo, Choi Jiwon., Well-defined Building Block For Organic/Inorganic Nanocomposites., WO 02/10086 A1
5. Li G Z., Cho H., Wang L. C., Toghiani H., Charles U., Pittman Jr., Synthesis and Properties of Poly(isobutyl methacrylate-co-butanediol dimethacrylate-co-methacryl polyhedral oligomeric silsesquioxane) Nanocomposites., **Polymer Chemistry**, 2005, 43: 355-372
6. Ni Y., Zheng S. X., Ni K. M., Morphology and thermal properties of inorganic-organic hybrids involving epoxy resin and polyhedral oligomeric silsesquioxanes, **Polymer**, 2004, 45: 5557-5568.
7. Noda I., Kamoto T., Sasaki Y., Yamada M., Topological Morphology of Methylsilse-squioxane Derivatives, **Chem. Mater.**, 1999, 11: 3693-3701.
8. Jiwon Choi, Seung Gyoo Kim, Laine Richard M., Organic/Inorganic Hybrid Epoxy Nanocomposites from Aminophenylsilsesquioxanes, **Macromolecules**, 2004, 37: 99-109
9. Franco Ruth, Kandalam Anil K., Pandey Ravindra, Theoretical Study of Structural and Electronic Properties of Methyl Silsesquioxanes, **J. Phys. Chem. B** 2002, 106: 1709-1713
10. Anna Arkhireeva, John N. Hay, Miguel Manzano, Preparation of Silsesquioxane Particles via a Nonhydrolytic Sol-Gel Route., **Chem. Mater.**, 2005, 17: 875-880
11. John H. Harreld, Akira Esaki, Galen D. Stucky, Low-Shrinkage, High-Hardness, and Transparent Hybrid Coatings: Poly(methylmethacrylate) Cross-Linked with Silsesqu-

- ioxane, *Chem. Mater.*, **2003**, *15*: 3481-3489
12. Lu G. T., Huang Y., Yan Y. H., Zhao T., Yu Y. Z., Synthesis and Properties of Bismaleimide-Modified Novolak Resin/Silsesquioxane Nanocomposites, *Polymer Science*, **2003**, *41*: 2599-2606.
 13. Mya Khine Yi, He C. B., Huang J. C., Xiao Y., Dai J., Siow Yeen-Ping, Preparation and Thermomechanical Properties of Epoxy Resins Modified by Octafunctional Cubic Silsesquioxane Epoxides, *Polymer Science*, **2004**, *42*: 3490-3503.
 14. Shockey Edward G., Bolf Alan G., Jones Paul F., Schwab Joseph J., Chaffee Kevin P., Haddad Timothy S., Lichtenhan Joseph D., Functionalized Polyhedral Oligosilsesquioxane (POSS) Macromers: New Graftable POSS Hydride, POSS α -Olefin, POSS Epoxy, and POSS Chlorosilane Macromers and POSS-Siloxane Triblocks, *Appl. Organometal. Chem.*, **1999**, *13*: 311-327.
 15. Bujalski Duane R., Chen H. P., Zank Gregg A., Su K., Synthesis of $(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.35}(\text{MeSiO}_{3/2})_{0.40}(\text{Me}_2\text{ViSiO}_{1/2})_{0.25}$ Resins, *Macromolecules*, **2003**, *36*: 3529-3539.
 16. Crivello J V, Malik Ranjit., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **1997**, *35*(3): 407.
 17. Zhang C. X., Laine R. M., *Polymer Preprints*, **1997**, *38* (2): 120.
 18. Sellinger A., Laine R. M., *Chem. Mater.*, **1996**, *8*: 1592.
 19. Zhang C. X., Babonneau F., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120* (33): 8380.
 20. Hoebbel D. T., Endres K., Reinert T., et al., *J. Non-Crystal Solids*, **1994**, *176*: 179.
 21. Laine R. M., Cheng H., et al., International aircraft fire and cabin safety research conference, November 16-20, 1998, 11215.
 22. Tsuchida A., Bolln C., Sernetz F. G., et al., *Macromolecules*, **1997**, *30*(10): 2818.
 23. Timothy S., Haddad R. S., Hong G. J., et al., *Polymer Preprints*, **1999**, *40* (1): 496.
 24. Lee Andre, Lichtenhan J. D., *Macromolecules*, **1998**, *31* (15): 4970.
 25. Schwab J. J., Lichtenhan J. D., et al., MRS Spring Symposium Apr 13-17 **1998**, 519: 21.
 26. Mather P. T., Chaffee K. P., Haddad T. S., et al., *Polymer Preprints*, **1996**, *37*(1): 765.

27. Morán Moiés, Casado Carmen M., Cuadrado Isable., *Organometallics*, **1993**, 12: 4327.
28. Brown K. F., Volt L. H., Katchman A., Eutance J.W., Kiser K. M., Krantz K. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, 82(23): 6194-6195.
29. Frye, C. L., Collins W. T., *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, 92(19): 5586-5588.
30. Yamamoto Shigeyuki, Yasuda Naoki, Ueyama Akemi, Adachi Hiroshi, Ishikawa Mitsuo, Mechanism for the Formation of Poly(phenylsilsesquioxane), *Macromolecules*, **2004**, 37: 2775-2778.
31. Harreld John H., Su Kai, Katsoulis Dimi E., Suto Michitaka, Stucky Galen D., Surfactant and pH-Mediated Control over the Molecular Structure of Poly(phenylsilsesquioxane) Resins., *Chem. Mater.*, **2002**, 14: 1174-1182
32. Osamu Moriya, Masanori Fukushima, Toshio Sugizaki, Yoshiyuki Nakamura, Takeshi End O. Polysilsesquioxane Containing Tributylstannyl Groups as Intermediary Derivative for Organofunctionalization., *Polymer Science*, **2002**, 40: 286-292.
33. Tanaka A., Morita M., Onose K., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1985**, 22: L112.
34. Gozdz A. S., *Polym. Adv. Technol.*, **1994**, 5(1): 70-78.
35. Abe Y., Hatano H., Gunji T., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **1995**, 33, 2359-2374.
36. Tsumura M., Ando K., Kotani J., Hiraishi M., Iwahara T., *Macromolecules*, **1998**, 31 (9): 2716-2723
37. Corriu R., *Polyhedron*, **1998**, 17: 925.
38. Gill I., Pastor E., Ballesteros A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121(41): 9487-9496.
39. Tamura N., Gunji T., Hatano H., Abe Y., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **1999**, 37(7): 1017-1026.
40. Chen W.-Y., Lin Y., Pramoda K. P., Ma K. X., Chung T. S., *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **2000**, 38(1): 138-147.
41. Chung T. S., Chen W.-Y., Lin Y., Pramoda K. P., *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **2000**, 38(11), 1449-1460.

42. Matsuda A., Sasaki T., Hasegawa K., Tatsumisago M., Minami T., *J. Ceram. Soc., Jpn.* **2000**, 108, 830.
43. Kim D. W., Hwang, S. S., Hong S. M., Lee E.-C., *J. Polym.*, **2000**, 32, 531.
44. Zhu B., Katsoulis D. E., Keryk J. R., McGarry F., *J. Polymer*, **2000**, 41, 7559.
45. Hirayama M., Soares M. C., Caseri W. R., Suter U. W., Goussev O., *J. Adhes.*, **2000**, 72, 51.
46. Kondo T., Yoshii K., Horie K., *Macromolecules*, **2000**, 33(10): 3650-3658.
47. Tamaki Ryo, Tanaka Yasuyuki, Asuncion Michael Z., Choi Jiwon, Laine Richard M., Octa(amino-phenyl)silsesquioxane as a Nanoconstruction Site, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123: 12416-12417.
48. Tamaki Ryo, Choi Jiwon, Laine Richard M., A Polyimide Nanocomposite from Octa-(aminophenyl)silsesquioxane, *Chem. Mater.*, **2003**, 15: 793-797.
49. A. P. Sadimenko, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **2001**, 79, 115-197.
50. T. K. Yamaguchi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 3693-3702.

总 结

21 世纪的人类社会是一个高度信息化的社会。非线性光学 (Nonlinear Optical, 简称 NLO) 材料是信息技术的两个主要支撑点之一。具有大 π 共轭中心的有机分子在适当的条件下具有较强的分子内电荷转移能力, 会有很好的光致发光性能, 如双光子吸收和上转换发射等独特的光性能。

分别采用平面性和刚性良好的硫茱环和氮茱环为电荷转移中心, 以噁二唑单元为两端的枝, 合成了三个具有大共轭度的新型发光分子: 2,8-二[(2,4'-乙氧基苯基-5,4'-苯乙烯基)-1,3,4-噁二唑]苯并噻吩 (SO-G1)、2,8-双(4'-三苯氨基乙烯基)-N-乙基氮杂茱 (NT-G1) 和 2,8-二[(2,4'-乙氧基苯基-5,4'-苯乙烯基)-1,3,4-噁二唑]-N-乙基呋唑 (NO-G1)。量化计算表明: NO-G1 分子为平面型分子, 共轭度大于 NT-G1 分子, 因此 NO-G1 具有更好的分子内电荷转移能力。

通过对 SO-G1 和 NO-G1 紫外-可见吸收、单光子荧光和双光子荧光的表征, 发现: NO-G1 的单光子和双光子的吸收峰位随着溶剂极性的增大发生依次红移。而 SO-G1 的最大荧光发射波长随溶剂极性增大明显红移时限于单光子荧光。

通过双光子荧光计算出: NT-G1 的双光子吸收截面 (δ_{TPA}) 为 215GM, 而 NO-G1 和 SO-G1 的双光子吸收截面分别为 454GM 和 377GM。结果表明, 增加分子共轭度是提高分子双光子吸收截面 (δ_{TPA}) 的一个有效方法。NO-G1 分子结构具有 “D-A-D'-A-D” pn 结模式特征, 其刚性中心核具有较好的供电子能力, 分子内电荷转移能力的增强, 有利于分子内电荷重新分配, 可以有效地提高分子的双光子吸收能力。

合成了一组以立方硅氧烷为母体的化合物: 八苯基立方硅氧烷 (OPS)、八硝基苯立方硅氧烷 (ONPS)、八氨基苯立方硅氧烷 (OAPS)、八(4-硝基苯甲醛缩苯氨基)立方硅氧烷 (OAPSDX) 和八(4-N, N-二甲基苯甲醛缩苯氨基)立方硅氧烷 (OAPSNM)。其中 OAPSDX 和 OAPSNM 是以八氨基苯立方硅氧烷作为 “核”, 连接了共轭发光材料作为共轭 “枝”, 对它们进行了紫外-可见吸收和单光子荧光表征。八(4-硝基苯甲醛缩苯氨基)立方硅氧烷 (OAPSDX) 和八(4-N, N-二甲基苯甲醛缩苯氨基)立方硅氧烷 (OAPSNM) 的荧光强度明显地高于相应的席夫碱分子 4-N,N-二甲

基苯甲醛缩苯氨 (DSA) 和 4-硝基苯甲醛缩苯氨 (NSA)，表明生色基团与八氨基苯立方硅氧烷接枝后降低了分子间“凝聚作用”，提高了分子发光性能。

硕士学习期间发表和交流的论文

1. **Xiao Zhi GUO**, Xiao Mei WANG, Yu Kou DU, Nan Ping HUA, Ming SHEN, Wan Li JIANG, Ping YANG, Synthesis and Nonlinear Optical Properties of New Quadrupolar Chromophores, [J] **Chin. Chem. Lett.**, 2005, Vol. 16, No. 5: 597-600.
2. Xiaomei Wang, Ping Yang, Wanli Jiang, Guibao Xu, **Xiaozhi Guo**, Strong two-photon absorption and two-photon excited fluorescence emission of heterofluorene derivatives, **Optical Materials**, 2005, Vol. 27: 1163-1170.
3. 刘国华, 杨平, 蒋宛莉, 郭晓稚, 许贵宝, 蒋雪璋, 沈梁, 王筱梅, 强双光子吸收化合物 NT-G1 和 NO-G1 合成与性能研究, **功能材料**, 2005, Vol. 36, No. 4: 600-603.
4. 郭晓稚, 杨平等, 立方硅氧烷多枝化合物的合成及其发光性能, 投稿。
5. 王筱梅, 杨平, 杜玉扣, 刘国华, 郭晓稚等, 具有强双光子吸收特性的杂芴衍生物, 中国发明专利, 2004 年 5 月申请。

致 谢

本论文是在我尊敬的导师杨平教授和王筱梅教授的悉心指导和关怀下完成的。从论文的选题、实验的开展到论文的完成，都凝聚着两位导师的呕心沥血。他们对我的教诲不仅对我现阶段的学业有益，也更将激励我、启迪我在今后的工作中不断地勇于进取、开拓创新。感谢他们在这三年的硕士学习生活中给予我的诚挚的关心和爱护。

感谢华南平副教授、杜玉扣副教授在我论文实验阶段给我提供的宝贵意见和无私帮助。

感谢测试中心老师在测试方面提供的帮助。

感谢杨天赦、徐娇珍、孙庭、刘国华、王海涛、吴遵义、石恩娴等同学对我的帮助。

在三年硕士研究生学习即将结束之际，对所有教育过我的老师、帮助过我的同学和朋友，表示最衷心的祝愿。

特别感谢父母的养育之恩，含辛茹苦地栽培。感谢一直引领我前行的家人，帮助我得以扬帆远航，找到了自己生命的真正意义和价值。

本论文得到国家自然科学基金、江苏省自然科学基金和江苏省教委自然科学基金等资助。

郭晓稚

2005年5月

苏州大学