

·研究简报·

硝基苯衍生物结构与其淬灭聚(2,5-二戊氧基对亚苯基亚乙炔基)荧光效率的关系*

徐宏丽¹ 佟 斌¹ 石建兵¹ 刘 暘¹ 田旭玲²
支俊格^{2**} 董宇平^{1**} LAM Jacky Wing Yip³ 唐本忠³

(¹北京理工大学材料科学与工程学院 北京 100081) (²北京理工大学理学院 北京 100081)

(³香港科技大学化学系 香港)

关键词 聚对亚苯基亚乙炔基, 硝基苯衍生物, 荧光淬灭

聚对亚苯基亚乙炔基 (polyphenylene ethynyls, PPEs)、聚噻吩 (PTs) 等作为具有共轭结构的电荷给体, 在与含硝基、氰基等电荷受体发生电荷转移络合作用时, 其荧光强度会随电荷受体结构的不同而产生不同程度的淬灭, 而且响应灵敏度明显高于一般荧光小分子化合物^[1~4]. 这是因为荧光小分子只有在较高浓度时, 才会显现荧光被淬灭的效果. 如果把这些荧光小分子通过共价键连接成为高分子, 即使其中一个链节的荧光被“淬灭”时, 也会由于共轭聚合物的离域结构使载流子沿分子链进行快速传递, 从而引发其它链节产生荧光“淬灭”, 使淬灭作用被成倍地放大, 即发生所谓“分子导线”效应^[3~8]. 这对于设计高效化学和生物在线检测传感器具有重要意义.

Swager 等^[8] 比较了烷基侧链 (大于 8 个 C 原子) 和具有立体结构的 pentyptycene 侧基对 PPEs 荧光性质的影响规律, 发现烷基侧链并没有改善 PPEs 的溶解性, 并且成膜后重现性也不好, 进而影响多硝基苯衍生物对其荧光淬灭效率.

由于较长烷基侧链在 PPEs 刚性主链诱导下因规整排列而存在较大程度的结晶性, 这就增加了 PPEs 的难溶性, 也就降低了对硝基芳香烃的响应灵敏度. 如果较短则难以改善因主链规整排列而引起的不溶解性, 所以选择合适的侧链长度, 将有利于提高 PPEs 对淬灭剂的响应灵敏度. 其次, 到目前只是针对多硝基苯衍生物进行了研究^[8], 而对单硝基苯衍生物的结构与其淬灭 PPEs 荧光效率之间关系的报道非常少, 特别是取代基的推、

拉电子能力对硝基苯衍生物淬灭效率的影响规律尚有待进一步研究. 本文在 Swager 等的研究基础上, 通过选择合适的烷基侧链长度, 赋予 PPEs 良好的溶解性, 并研究单硝基苯衍生物的结构、浓度和时间对淬灭聚(2,5-二戊氧基对亚苯基亚乙炔基)荧光效率的影响规律.

1 试剂与仪器

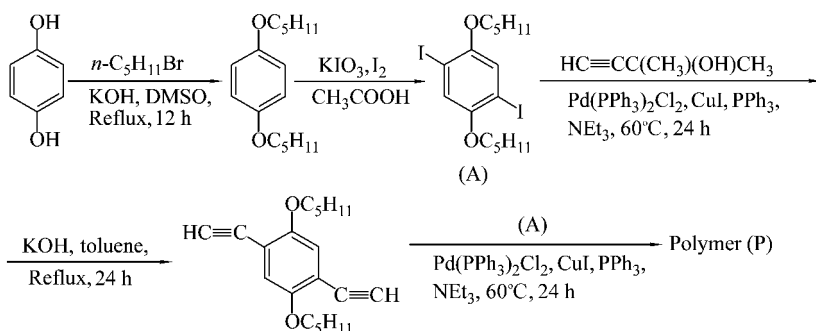
对二苯酚、碘酸钾、1-溴正戊烷、4-硝基苯酚 (NP)、4-硝基苯乙酮 (NAP) 购自北京化学试剂公司, 4-溴硝基苯 (NB) 购自 Merck-Schuchardt 公司, 4-硝基苯胺 (NA) 购自北京石鹰化工厂, 均为分析纯, 未进一步纯化. $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (纯度 98%) 和 3-甲基-3-羟基-1-丁炔 (纯度 98%) 购自 Acros 公司.

光谱分析分别采用 Varian 公司的 Cary 1E 型紫外-可见吸收光谱仪和 Cary Eclipse 荧光光度计, 所有荧光光谱都在 400 nm 处激发, 激发狭缝宽为 5 nm, 发射狭缝宽为 2.5 nm. 结构分析采用 Bruker 公司的 Bruker ARX400 (400 MHz) 核磁共振谱仪, 以 CDCl_3 为溶剂, TMS 为内标. 分子量测定则采用 Waters 公司生产的 Waters 2410 型凝胶渗透色谱仪, 配 Waters 2410 示差折光检测器, 单分散聚苯乙烯为标样, 流动相为 THF, 流速为 1 mL/min, 测试温度为 35℃.

2 单体与聚合物的合成

单体 2,5-二戊氧基对苯二乙炔参照文献^[9]合成. 聚(2,5-二戊氧基对亚苯基亚乙炔基) (P) 采用 Sonogashira 偶合反应^[3,4]制备, 具体合成如示意图 1 所示.

* 2006-05-31 收稿, 2006-07-27 修稿; 国家自然科学基金 (基金号 20504005) 资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: zhijunge@bit.edu.cn; chdongyp@bit.edu.cn



Scheme 1 The synthesis of monomer and polymer P

采用 $^1\text{H-NMR}$ 对聚合物P进行结构表征, $\delta = 0.92$ (t,6H, CH_3), 1.41 (m,4H, CH_2), 1.51 (m,4H, CH_2), 1.86 (m,4H, CH_2), 4.02 (m,4H, CH_2), 7.02 (s,2H,Ar),其中在 $\delta = 3.30$ 附近没有观察到炔氢的化学位移,说明产物中无单体存在.由GPC测定P分子量及其分布, $\bar{M}_n = 1.1 \times 10^4$, $\bar{M}_w = 2.63 \times 10^4$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2.2$.聚合物P的UV-Vis吸收光谱和荧光发射光谱在 CH_2Cl_2 溶液中测定,如图1所示,其中P的最大紫外吸收在441 nm处,而荧光最大发射在475 nm处,并且在509 nm处还有一个肩峰,这是由共轭主链的荧光发射所引起.

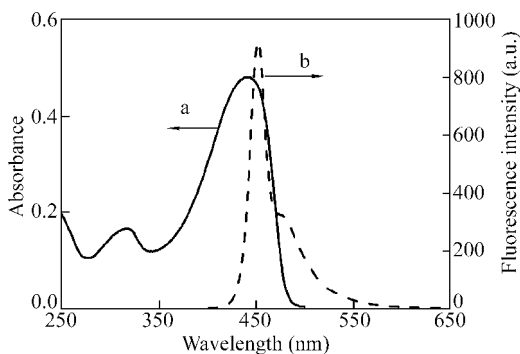


Fig. 1 The UV-Vis spectrum of P ($1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) (a) and fluorescence emission spectrum of P ($1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) (b)

3 硝基苯衍生物对聚合物溶液的荧光淬灭

当5种硝基苯衍生物(NA、NB、NAP、NP、TNT)浓度均为 $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ 时,P的荧光光谱如图2所示.从图中可以看出,NA淬灭效率最高,达到31.7%,而NP、NB、NAP的淬灭效率分别为12.6%、12.1%、10.3%.在这4种硝基苯衍生物中,4位上的取代基由推电子能力依次为一 NH_2 、一 OH 、一 Br 、一 COCH_3 ,使得硝基苯衍生物分子的电子云分布趋于均匀化,整个分子所表现

的电负性依次减弱,作为电荷受体与P的作用强度也因此降低,从而表现为对P的荧光淬灭效率的依次减少.与此同时,NA通过分子间的氢键作用形成非共价键的超分子线性结构,进一步增强了与P的相互作用,更有利于通过能量转移增强对P的荧光淬灭.作为对比,本文又研究2,4,6-三硝基甲苯(TNT)对P的荧光淬灭,尽管TNT含有3个 NO_2 ,但由于是2,4,6对称取代,使得整个分子中的电荷分布平均化,影响了TNT整个分子的电负性,降低了与P的相互作用程度,所以对P荧光淬灭效率较低(13.1%),这与Swager等的研究结果^[8]相一致.

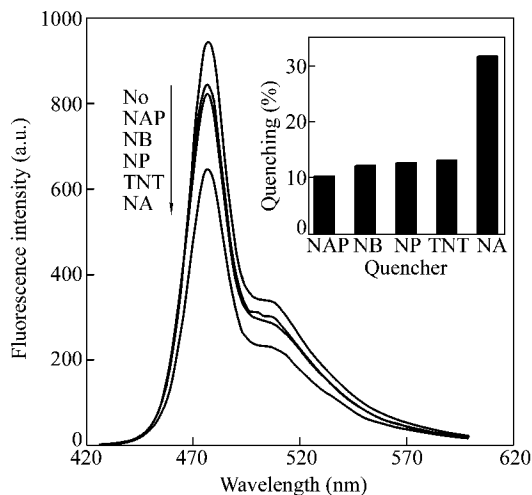


Fig. 2 The fluorescence spectra and quenching efficiency of P quenched by different quenchers

$[\text{P}] = 1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{Q}] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$

4 不同浓度的NA对聚合物P荧光淬灭的效率

如图3所示,随着NA浓度的增大,对P荧光淬灭程度也随之增强,但不是线性增长关系.NA在较低浓度区间时淬灭效率增加幅度较高,但随着浓度的升高,其增加的幅度减小.这是由于P与

NA 之间是通过形成电荷转移络合作用而实现荧光淬灭,这种络合作用存在着平衡过程,NA 的浓度越偏离 P 的浓度,对增加络合物浓度的贡献就越小,故引起的淬灭效率增加幅度也就越小,从而表现为非线性增加现象.

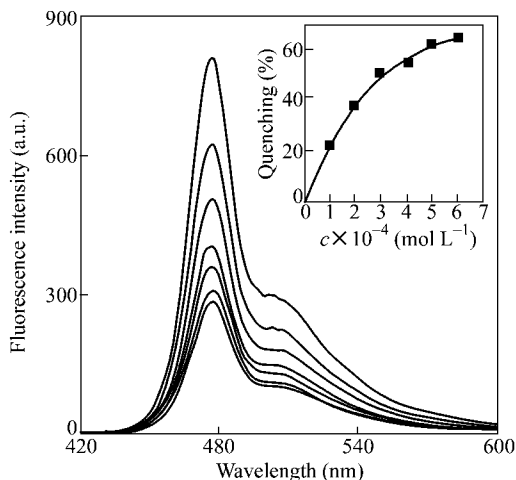


Fig. 3 The fluorescence spectra and quenching efficiency of NA (From top to bottom, the concentrations of NA were 0 mol L^{-1} , $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$)

5 淬灭效率与淬灭时间的关系

图 4 给出 NA 对聚合物 P 荧光的淬灭速率. 在 NA 与 P 混合 20 s 后,荧光光谱几乎不再变化. 这说明 NA 通过扩散与 P 迅速形成电荷转移络合物,从而淬灭 P 的荧光.

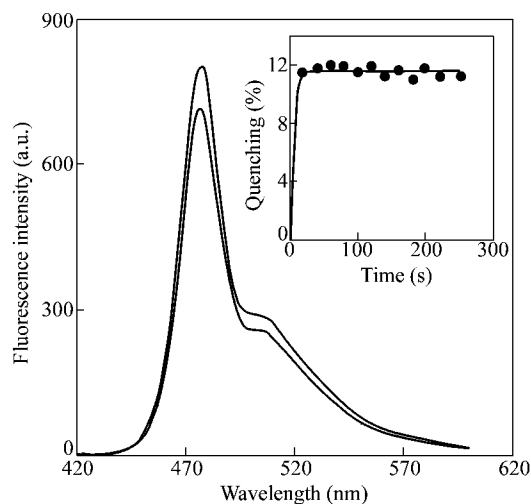


Fig. 4 The fluorescence spectra and quenching efficiency of P quenched by NA at different time
[Q] = $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, [P] = $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$

综上所述,本文所合成的聚(2,5-二戊氧基对亚苯基亚乙炔基)(P)具有很好的荧光性能.对于单硝基苯衍生物,依其 4 位所含有的取代基推、拉电子特性,表现为不同的淬灭效果,即推电子能力越强,淬灭效率越高.由于淬灭剂是通过与 P 形成电荷转移络合物,使处于激发态的 P 分子链发生能量转移而产生荧光淬灭,因此淬灭效率随其浓度呈现非线性增长关系,而且与时间无关.这一结果对今后研究新型 PPEs 和筛选淬灭剂具有一定的参考价值.

REFERENCES

- Kim J, McQuade D T, McHugh S K, Swager T M. *Angew Chem Int Ed*, 2000, 39 (21) 3868 ~ 3872
- VandenBout D A, Yip W T, Hu D H, Fu D K, Swager T M, Barbara P F. *Science*, 1997, 277 (5329) 1074 ~ 1077
- Swager T M, Gil C J, Wrighton M S. *J Phys Chem*, 1995, 99 4886 ~ 4893
- Zhou Q, Swager T M. *J Am Chem Soc*, 1995, 117 12593 ~ 12602
- Kloppenborg L, Bunz U H F. *J Org Chem*, 2000, 606 (1) 13 ~ 15
- Pschirer N G, Bunz U H F. *Macromolecules*, 2000, 33 (11) 3961 ~ 3963
- Halkyard C E, Rampey M E, Kloppenborg L, Studer-Martinez S L, Bunz U H F. *Macromolecules*, 1998, 31 (25) 8655 ~ 8659
- Yang J S, Swager T M. *J Am Chem Soc*, 1998, 120 11864 ~ 11873
- Yang Mujie(杨慕杰), Niu Junfeng(牛俊峰), Cheng Jun(程君), Liu Xu(刘旭). *Acta Polymeric Sinica(高分子学报)*, 2001, (3) 387 ~ 391

THE RELATION BETWEEN THE STRUCTURE OF NITROBENZENE DERIVATIVES AND FLUORESCENCE QUENCHING EFFICIENCY TO THE POLY(2,5-DIPENTYLOXY-*para*-PHENYLENE ETHYNYLENE)

XU Hongli¹, TONG Bin¹, SHI Jianbing¹, LIU Yang¹, TIAN Xuling²,
ZHI Junge², DONG Yuping¹, LAM Jacky Wing Yip³, TANG Benzhong³

(¹ College of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

(² College of Science, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

(³ Department of Chemistry, Hong Kong University of Science and Technology, Hong Kong)

Abstract The poly(2,5-dipentyloxy-*para*-phenylene ethynylene) (P) was synthesized by Pd-catalyzed Sonogashira coupling reaction. Due to causing energy transfer between the nitrobenzene's quenchers and the polymer chains through the charge-transfer interaction, the fluorescence quenched properties of P varied obviously with the para-substituting group's structure in the nitrobenzene derivatives. The fluorescence quenching efficiency of quenchers improved with increasing of electron repulsion capability of the para-substituting group. The fluorescence quenching efficiency increased nonlinearly with the concentration of the quenchers and had, however, no relation with the quenching time.

Key words Polyphenylene ethynylene, Nitrobenzene derivative, Fluorescence quenching