

文章编号: 1006-9941(2010)03-0356-02

荧光传感器支撑骨架炔萸的合成及其光谱性质

罗娅君¹, 舒远杰², 胡晓黎¹

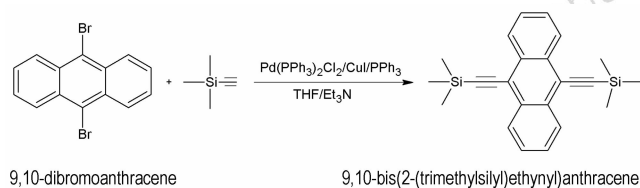
(1. 绵阳师范学院化学与化学工程学院, 四川 绵阳 621000; 2. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

1 引言

微量爆炸物的有效检测由于爆炸物种类繁多、检测背景复杂而显得十分困难。开发微量爆炸物检测新方法备受关注,其中荧光传感薄膜用于检测微量硝基芳烃类炸药近年来研究广泛^[1]。采用对二溴萸和苯乙炔为原料,通过 Sonogashira 钯催化偶联反应,合成了 9,10-双-三甲基硅乙炔基萸,该物质有很高的荧光量子效应,可作为荧光传感器的支撑骨架用于微量爆炸物的检测。该合成路线比文献报道的简单,产物收率更高^[2]。并通过紫外光谱和荧光光谱对其在不同溶剂中的光谱性能及与溴苯、硝基苯之间的相互作用进行了研究。

2 9,10-双-三甲基硅乙炔基萸的合成

将 9,10-二溴萸,三乙胺,四氢呋喃(THF),CuI, Pd(PPh₃)₂Cl₂ 和 PPh₃ 按比例加入,充氮气 0.5 h,加入三甲基硅炔氮气保护下搅拌,85 °C 回流反应 24 h。减压蒸除溶剂,得褐红色固体,柱层析,得深红色片状晶体。收率约 50%。合成路线见 Scheme 1。



Scheme 1 Synthetic route of 9,10-bis(2-(trimethylsilyl)ethynyl)anthracene

IR (KBr, cm⁻¹): 3080, 3052, 2212, 1602, 1570, 1514, 1482, 1439, 1104, 1069, 1021, 919, 839, 754,

收稿日期: 2010-04-02; 修回日期: 2010-05-04

基金项目: 中俄国际合作项目(10811120441),中国工程物理研究院化工材料研究所所长基金(626010926),绵阳师范学院课题(Hx2009009)

作者简介: 罗娅君(1973-),女,博士,主要从事分析检测研究。

通讯联系人: 舒远杰,研究员, e-mail: syjfree@sina.com

691,626。 ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): 0.4 (s, 18H, SiCH₃), 7.60 (dd, 4H), 8.57 (dd, 4H)。

3 9,10-双-三甲基硅乙炔基萸的紫外可见吸收光谱

化合物 9,10-双-三甲基硅乙炔基萸在石油醚中的紫外可见吸收光谱如图 1 所示。

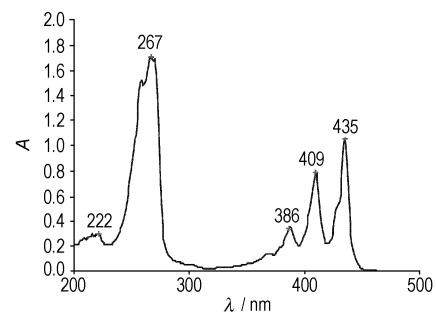


图 1 9,10-双-三甲基硅乙炔基萸在石油醚中的紫外可见吸收光谱图

Fig. 1 The UV spectra of compound in petroleum ether

从图 1 可以看到,化合物具有典型的环状共轭体系的 $\pi-\pi^*$ 跃迁所产生的 3 个吸收谱带 E1、E2、B 带, E2 带吸收峰位于 267 nm, B 带有 3 个特征吸收峰,分别为 386, 409, 435 nm, 属于精细结构。这种精细结构是由 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁产生的吸收和芳环振动跃迁吸收叠加在一起的结果。

4 荧光光谱分析

9,10-双-三甲基硅乙炔基萸的荧光光谱图如图 2 所示。从图 2 可知,最大发射波长(443 nm)比激发波长(439 nm)有所红移,这是因为分子由激发态衰减回到基态之前,激发态分子通过振动弛豫首先衰减到最低激发态 S₁ 能级,激发态分子与 S₁ 的能量差表现为荧光发射光谱比激发光谱红移。

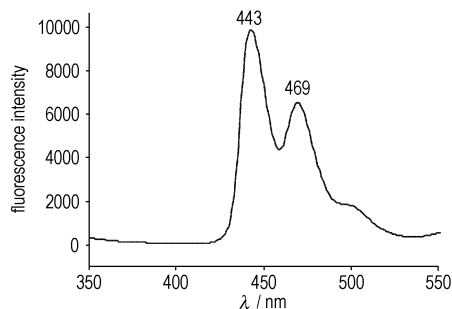


图 2 9,10-双-三甲基硅乙炔基蒽的荧光光谱图

Fig. 2 Fluorescence spectrum of 9,10-bis(2-(trimethylsilyl)ethynyl)anthracene

5 与溴苯和硝基苯相互作用研究

在石英比色皿中准确加入 9,10-双-三甲基硅乙炔基蒽石油醚溶液 3.0 mL,用微量进样器分别加入 $9.52 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溴苯或 $9.75 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝基苯的石油醚溶液 0,10,20,30,40,50,60,70,80,90,100 μL 。加入后混匀,放置 5 min,在 20 $^{\circ}\text{C}$ 下测定其荧光光谱。不同浓度的溴苯石油醚溶液和硝基苯石油醚溶液对目标产物荧光性能影响的变化如图 3 所示。

从图 3 可知,在石油醚中,溴苯和硝基苯均能降低 9,10-双-三甲基硅乙炔基蒽的荧光强度。20 $^{\circ}\text{C}$ 下,随着溴苯和硝基苯浓度的增加,9,10-双-三甲基硅乙炔基蒽的荧光强度有规律的降低,这可能是因为 9,10-双-三甲基硅乙炔基蒽属于富电子体系,溴苯、硝基苯属于缺电子化合物,在溶液中可以发生电子给体和受体之间电荷转移,从而使 9,10-双-三甲基硅乙炔基蒽的荧光强度降低^[3]。溴苯对 9,10-双-三甲基硅乙炔基蒽的猝灭作用较强。

本实验的合成路线相比该类型化合物的文献合成方法更加简单、高效。由于该化合物荧光产率非常高,可以作为荧光薄膜传感器的支撑骨架。溴苯和硝基苯对 9,10-双-三甲基硅乙炔基蒽有荧光猝灭作用。

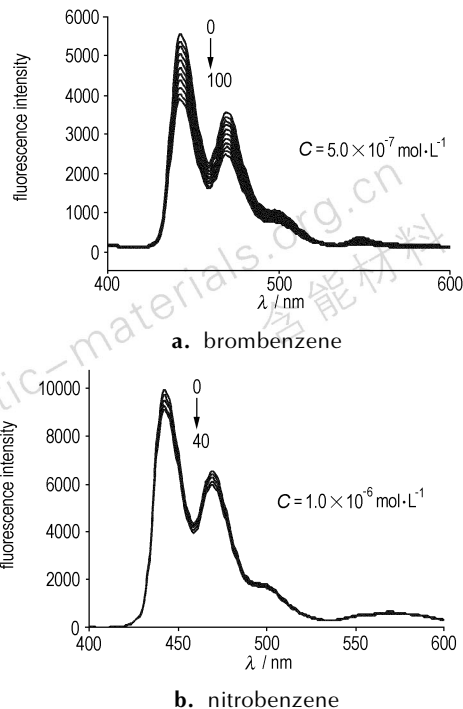


图 3 化合物与溴苯及硝基苯作用的荧光光谱图

Fig. 3 Fluorescence spectrum of synthesized compound in bromobenzene and nitrobenzene

参考文献:

- [1] Yang J S, Swager T M. Fluorescent porous polymer films as TNT chemosensors: Electronic and structural effects[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1998, 120(46): 11864–11873.
- [2] Muhammad S K, Muna R A Al-Mandhary, Mohammed K Al-Suti, et al. Synthesis, characterisation and optical spectroscopy of platinum (II) di-yne and poly-yne incorporating condensed aromatic spacers in the backbone[J]. *Dalton Trans*, 2004, 4(15): 2377–2385.
- [3] 沈涛,袁振利,许慧君. 锌酞菁系列染料的荧光被电子受体淬灭的机理[J]. *科学通报*, 1986, 16: 1241–1243. SHEN Tao, YUAN Zhen-li, XU Hui-jun. Mechanism for the quenching of Zinc phthalocyanines series dyes fluorescence by electron acceptor[J]. *Chinese Science Bulletin*, 1986, 16: 1241–1243.

关键词: 有机化学; 荧光传感器骨架; 9,10-双-三甲基硅乙炔基蒽; 合成; 光谱性质

中图分类号: TJ55; TQ243; O62 **文献标识码:** A
DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.03.026