

2,2'-环氧-1,1'-联萘-6,6'-二磺酸的合成及其光学性质^{*}

许遵乐, 李永炘, 陈之朋

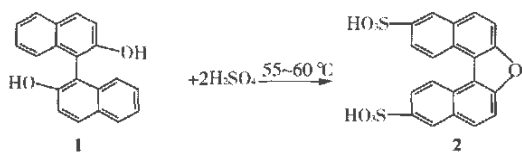
(中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275)

摘要: 1,1'-联-2-萘酚与浓硫酸共热,以61%的产率合成了2,2'-环氧-1,1'-联萘-6,6'-二磺酸,并测定了其在不同条件下的光学性质,Stokes位移和量子效率。结果表明,荧光强度随溶剂极性的增大而增大;在pH>6时,荧光强度受酸度影响不大,但pH<6时,荧光强度受酸度影响较大;还研究了各种金属离子对其荧光性质的影响,其中Fe³⁺能产生荧光猝灭,而且在一定的浓度范围内荧光强度与Fe³⁺浓度成线性关系。

关键词: 2,2'-环氧-1,1'-联萘-6,6'-二磺酸;合成;荧光性质;量子效率

中图分类号: O621.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2004) 06-0106-03

有机荧光化合物的广泛应用早已引起了人们的研究开发兴趣,特别是近年来有机光电材料的发现和应用^[1-3],使此类物质的制备和性能研究更显得重要。荧光化合物的结构特征是刚性、平面、大的 π 共轭体系^[4],基于此原理,选用1,1'-联-2-萘酚(1)作原料,与浓硫酸共热首次合成2,2'-环氧-1,1'-联萘-6,6'-二磺酸(2),由于原料的2个羟基脱水成环使产物成为一个具有较大共轭平面环,因而能产生强的特征紫色吸收和荧光发射,并研究了2的荧光性质和影响因素,发现化合物2是一种荧光量子产率很高,稳定性很好的化合物,这一化合物及其衍生物有希望作为功能荧光材料及应用于光电材料等领域。



1 实验部分

1.1 仪器和试剂

VARIAN UNITY INOVA 500 核磁共振仪; VG ZAB HS 质谱仪; FTIR Spectrometer VECTOR22 (德国Bruker公司) 红外光谱仪; 岛津 UV 101SP 紫外-可见分光光度计; Hitachi F 4500 荧光分光光度计; 熔点测定用毛细管法,温度计未经校正。试剂均为化学纯或分析纯。

1.2 化合物2的合成

称取3.53 g (36 mmol) 浓硫酸于烧瓶里,在冰浴中慢慢加入5 g (19 mmol) 1,1'-联-2-萘酚,并不断搅拌,加完后将温度慢慢升至55~60 °C,反应10 h,停止反应,加入40 mL水,搅拌,冷却至室温,过滤除去没有反应完的1,1'-联-2-萘酚,在滤液里加入NaCl,搅拌,析出固体,抽滤得粗产品。将粗产品经多次脱色和盐析得到产品的钠盐,再将钠盐配成饱和溶液,加入浓盐酸析出固体,过滤并干燥得纯产品4.56 g,产率61%。 θ_{mp} 167~170 °C, IR ν/cm^{-1} (KBr): 3 068, 2 476, 1 616, 1 585, 1 175, 1 037, 882, 680, 581;

¹H NMR (500 MHz, D₂O, TMS) δ 6.880 (d, $J=9.0$ Hz, 2H), 7.239 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.611 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.851 (d, $J=9.0$ Hz, 2H), 8.043 (s, 2H), FAB MS (m/z): 428 (M^+);

UV (EtOH): λ_{ex} = 267 nm, ϵ = 1.084×10^4 L $\cdot$ mol⁻¹ $\cdot$ cm⁻¹。

1.3 荧光量子效率(Φ_f)的测定

荧光量子效率采用慈云祥等^[5]提出的简化测量方法进行测定,先配制浓度为1 μ g/mL的硫酸奎宁的0.05 mol/L H₂SO₄溶液(Φ_{std} = 0.55),作为标准溶液。配制样品的水溶液,其浓度为1 μ g/mL。然后测定样品和标准物溶液的吸收曲线,找出平滑处的交点。以吸收曲线交点处的波长为激发波长,分别测出标准溶液与样品溶液的发射曲线的峰高值,由式(1)计算出荧光量子效率 Φ 值。

* 收稿日期: 2004-08-12

基金项目: 中山大学学生科研计划资金资助项目

作者简介: 许遵乐 (1939年生) 男,教授,博士生导师, E-mail: cedc07@zsu.edu.cn

$$\Phi_{f,x} = \frac{n_x^2 \times F_x \times \Phi_{f, \text{std}}}{n_{\text{std}}^2 \times F_{\text{std}}} \quad (1)$$

式中, $F_x \times \Phi_{f, \text{std}}$ 为标准物硫酸奎宁的 Φ_f , n_{std} 和 n_x 分别为硫酸奎宁溶液和待测溶液的折光率; F_{std} 和 F_x 分别为标准溶液和待测溶液的荧光峰高。测量时被测物与标准物的吸收曲线交点处的吸光度要求小于 0.05。

在室温下测得 **2** 的荧光量子效率为 89%。

2 结果与讨论

2.1 化合物 **2** 在水溶液中的荧光特性

用水作溶剂分别测得紫外吸收光谱如图 1(a) 和荧光光谱如图 1(b), 从图 1(a) 可知在波长 231, 267, 338, 353 nm 处均有吸收峰, 其中最大吸收波长为 $\lambda_{\text{ex}} = 267 \text{ nm}$, 并测得 $\epsilon = 1.084 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 从图 1(b) 知: $\lambda_{\text{em}} = 381 \text{ nm}$ 。尽管激发光谱有 3 个吸收峰 (267, 338, 353 nm), 但发射光谱却只有 1 个发射峰, 且其形状与激发波长无关。这是因为分子被激发到高于某个最低振动能级 (S_1 电子态) 的其它更高振动能级时, 由于内转化和振动松弛的速率是那样之快, 以致该激发分子很快便丧失多的能量而衰变到 S_1 电子态所致^[9]。由图 1 可得, Stokes 位移为 114 nm, 按文献 [5] 的方法测得化合物 **2** 具有高达 89% 的量子效率。

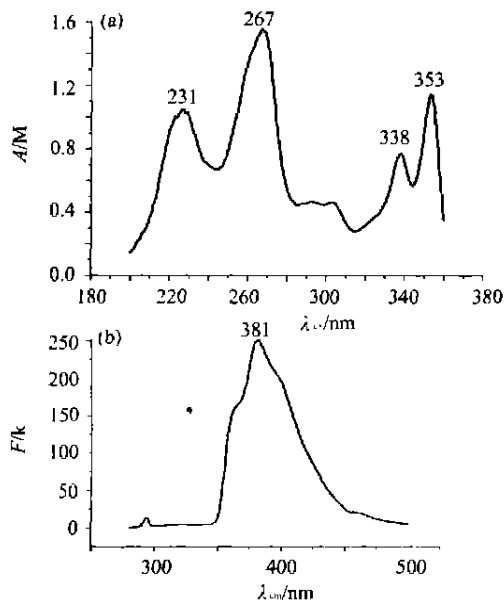


图 1 化合物 **2** 的吸收光谱和荧光光谱

Fig 1 Absorption and fluorescence spectra of compound **2**

2.2 pH 对荧光强度的影响

分别测定了产品在 pH=1~10 各个环境下的发射光谱, 荧光强度随 pH 值的变化关系如图 2。由

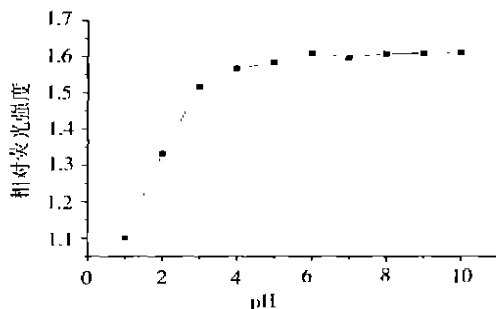


图 2 pH 值对荧光强度的影响

Fig 2 Influence of pH on fluorescence density

图 2 可知, 在 $\text{pH} > 6$, 荧光强度基本上不受酸度的影响, 当 $\text{pH} < 6$ 时, 荧光强度随酸度的增大而减小, 但仍能显示出很强的荧光强度。这可能是因为 $\text{R-SO}_3\text{H}$ 本来就是很强的酸, 在水中基本完全电离, 但在强酸性环境下, R-SO_3^- 的周围都被 H^+ 包围, 使它们之间有一定程度的相互作用, 即部分质子化, 这样 **2** 结构中 π 电子共轭程度被较多破坏, 因而使 R-SO_3^- 的电子云密度有一定程度减少, 从而使荧光强度有一定的减少; 相反, 随着 pH 值的增大, 体系中 H^+ 的浓度减少, R-SO_3^- 和 H^+ 的相互作用减弱, R-SO_3^- 结构的共轭程度增强, 荧光强度也增强, 当 $\text{pH} > 6$ 时, 由图可知, 试剂的荧光强度的上升趋于平缓, 这是因为此时试剂基本上全部以 R-SO_3^- 的形式存在, pH 值对其影响已经不大。

2.3 浓度对荧光强度的影响

分别测定了 **2** 从 $10^{-3} \sim 10^{-7} \text{ mol/L}$ 各种浓度下荧光强度, 见图 3, 结果表明: 当浓度从 10^{-7} mol/L 逐渐增大时, 荧光强度逐渐增大, 当达到 10^{-5} mol/L 时达到最大值, 但由于自猝灭作用, 此浓度下出现峰的裂分, 而且在发射波长处出现峰谷, 之后随浓度的增大荧光强度减小, 从图 3 知在低浓度

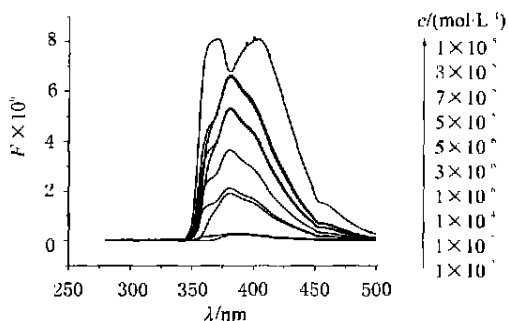


图 3 化合物 **2** 的浓度对荧光性质的影响

Fig 3 Influence of concentration on the fluorescence property of compound **2**

区域 $10^{-7} \sim 10^{-5} \text{ mol/L}$ 之间, 最大荧光强度和浓度有良好的线性关系, 其回归方程和相关系数为:

$$I = 143.68705 - 15.41257 * c$$

$$R = 0.99824 \quad (2)$$

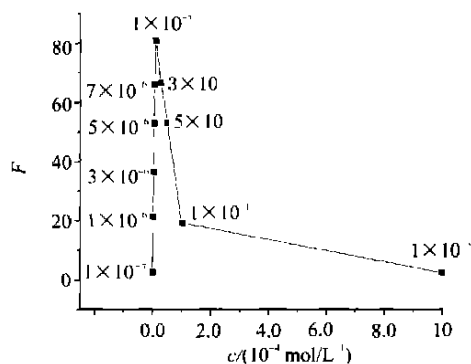


图 4 各种浓度下的最大荧光强度曲线

Fig. 4 Influence of concentration on the fluorescence property compound 2

2.4 溶剂对荧光性质的影响

本实验研究了 2 在水、甲醇、乙醇、丙酮、乙酸乙酯、石油醚这几种溶剂中的荧光性质。结果表明吸收光谱基本上随溶剂极性的增加而红移, 荧光强度也随溶剂极性的增加而增加, 其中在甲醇和乙醇中还出现峰的裂分。

2.5 金属离子的存在对荧光性质的影响

试验表明: 在小于或等于化学量的 Mg^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} 存在时对产品的荧光性质没有影响, 由于该试剂与金属离子之间的作用不是络合作用而是成盐作用, 故该试剂的荧光性质没有受 Cu^{2+} 的影响, 但 Fe^{3+} 的存在能使荧光减弱, 出现荧光猝灭现象如图 5 所示, 而且在一定 Fe^{3+} 浓度范围内还呈现出较好的线性关系, 该试剂有希望用于 Fe^{3+} 含量很低, 但又要求严格准确测定和控制的场合。

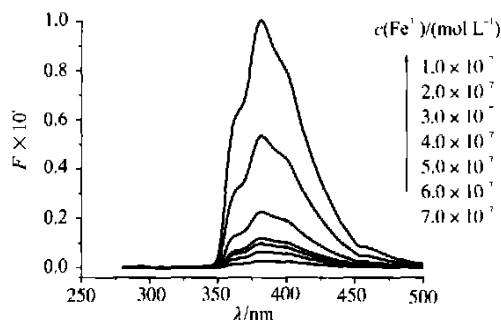


图 5 Fe^{3+} 浓度对荧光强度的影响

Fig. 5 Influence of $c(\text{Fe}^{3+})$ on fluorescence density

参考文献:

- [1] PIERRE L B, CEEILE M B, HUGURS F, et al. Synthesis of side chain electrolu minescent polymers and properties of desives including them //The International Society for Optiad Engineering[C] . Proceedings of SPIE, 1997, 3148: 160—169.
- [2] UTSUGI K, TADANO S. Luminescent properties of doped organic EL diodes using naphthalimide derivative[J] . J Ctrochem Soc, 1992, 139(12): 3610—3615.
- [3] YIN S G, LIU X Y, HE B L, et al. Electrolu minescent properties of naphthalimide derivative thin film devices[J] . Thin Solid Films, 1998, 325: 268—270.
- [4] 史海健, 玉忠义, 高旭升, 等. 新荧光试剂 3-对甲苯基 5 (2'- 釜基苯偶氮) 绕丹宁的合成及荧光光度法测定蚕丝制品中痕量铜的研究[J] . 分析试验室, 1995, 14(6) .
- [5] 慈云祥, 贾欣. 荧光量子效率的简化测量方法[J] . 分析化学, 1986, 14(8): 616.
- [6] 北京大学化学系仪器分析组. 仪器分析教程[M] . 北京: 北京大学出版社, 1996: 86.
- [7] OUYANG J M, TAI Z H, JIANG C Y. Synthesis and am-phiphilic and spectral characters of N-alkyl 8-hydroxy 2-quinoline carboxamides[J] . Spectrosc Lett, 1996, 29(5): 763.

Synthesis and Fluorescence Properties of 2, 2'-Epoxy-1, 1'-binaphthyl 6, 6'-disulfonic Acid

XU Zun-le, LI Yong-kang, CHEN Zhi-peng

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: 2, 2'-Epoxy-1, 1'-binaphthyl 6, 6'-disulfonic acid was synthesized by heating 1, 1'-bi-2-naphthol and concentrated sulfuric acid and its fluorescence properties were investigated under different conditions. The results showed that fluorescence intensities increased with a rise of solvent polarity and varied sensitively at $\text{pH} < 6$. The effect of metal ions on the fluorescence properties of the synthetic compound were also investigated. A fluorescence quenching method was developed for the determination of Fe^{3+} in limited concentration.

Key words: 2, 2'-Epoxy-1, 1'-binaphthyl 6, 6'-disulfonic acid; synthesis; fluorescence properties; fluorescence quantum yield