

·研究简报·

含咪唑生色基团的甲基丙烯酸酯类单体及其聚合物的荧光行为*

杜福胜 洪 薇 李福绵

(北京大学化学学院 北京 100871)

关键词 咪唑, 吸收光谱, 荧光光谱, “结构自猝灭”效应

对于含有给电子荧光生色团的丙烯酸类单体或含有受电子荧光生色团的乙烯氧基类单体的荧光行为的研究发现, 这类单体都表现出一个共同的特点, 即在相同生色团浓度下单体的荧光强度皆明显低于其相应的聚合物. 我们将这种现象称为荧光“结构自猝灭效应”(SSQE). 这种现象可归因于荧光生色团与可聚合双键间的电荷转移相互作用^[1~7]. 但这种结构自猝灭现象是由于分子间还是分子内的电荷转移作用所致尚待阐明. 本文合成了三种具有不同长度间隔基的含咪唑基团的甲基丙烯酸酯类单体, 研究了间隔基长度对其荧光性质的影响, 以期加深对 SSQE 现象的理解.

单体甲基丙烯酸-2-(N-咪唑基)乙酯(CzEMA), 甲基丙烯酸-6-(N-咪唑基)己酯(CzHMA), 甲基丙烯酸-11-(N-咪唑基)十一烷基酯(CzUMA)及其相应的模型化合物异丁酸-2-(N-咪唑基)乙酯(CzEiB), 异丁酸-6-(N-咪唑基)己酯(CzHiB), 异丁酸-11-(N-咪唑基)十一烷基酯(CzUiB)是根据文献由相应的 N-羟烷基咪唑分别与甲基丙烯酰氯或异丁酰氯反应合成^[8,9]. 三种单体分别与适量的甲基丙烯酸甲酯(MMA)溶解在苯中, 以 AIBN 为引发剂, 70℃ 聚合 24h. 聚合产物在甲醇中沉淀, 得相应的共聚物 P(CzEMA-MMA), P(CzHMA-MMA)和 P(CzUMA-MMA). 以相应模型化合物为标准作工作曲线, 经紫外光谱测定, 上述共聚物中生色团摩尔百分含量分别为 0.86, 0.92 和 1.17.

1 紫外吸收光谱

图 1 所示为单体 CzEMA、模型化合物 CzEiB 和聚合物 P(CzEMA-MMA)在 DMF 中的吸收光谱. 可以看出, 单体的吸收光谱与其模型物或聚合物基本一致, 无明显区别. 同样, CzHMA 和 CzUMA 也表现出类似的结果. 这表明, 基态下单体中给电子的咪唑荧光生色基团与受电子的碳碳双键之间无明显的电荷相互作用. 图 2 是三种模型化合物 CzEiB、CzHiB 和 CzUiB 在 DMF 中的吸收光谱. CzHiB 和 CzUiB 表现出一致的吸收光谱, 但与 CzEiB 相比, 它们在 350nm 附近的吸收带明显红移.

2 荧光光谱

稳态荧光光谱是用 Hitachi M-850 荧光光谱仪在室温下测定的, 激发波长为 293nm.

* 1998-07-01 收稿, 1998-11-03 修稿

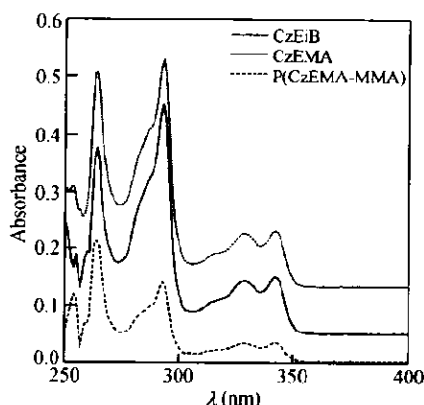


Fig.1 UV spectra of CzEiB, CzEMA and P(CzEMA-MMA) in DMF

Concentration of chromophore: 1.9×10^{-5} mol/L

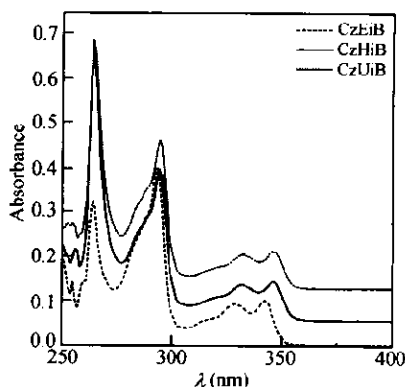


Fig.2 UV spectra of CzEiB, CzHiB and CzUiB in DMF

Concentration of chromophore: 1.9×10^{-5} mol/L

荧光寿命是用 Horiba NAES-1100 单光子计数时间分辨荧光光谱仪测定的. 样品测定前均通高纯氮 15min 排氧. 图 3 所示为三种单体及其模型化合物和聚合物在 DMF 中的荧光光谱. 在相同生色团浓度下, 单体 CzEMA 的荧光强度远低于其相应的模型化合物 CzEiB 和聚合物 P(CzEMA-MMA). 这表明, CzEMA 表现出结构自猝灭(SSQE)现象. 当分子中咔唑生色团与甲基丙烯酸酯可聚合双键这间的间隔基长度增加时, 结果则不然. 如图 3b 和 c 所示, 在相同生色团浓度下单体 CzHMA 和 CzUMA 的荧光强度与它们各自的模型化合物及聚合物相比无明显差别, 即这两种单体未表现出 SSQE 现象.

上述各化合物的荧光衰变行为也给出了类似的结果. 表 1 所列为上述单体及其模型化合物的荧光衰变参数. 从该表中可以看出, CzHMA、CzUMA 及它们各自的模型化合物的荧光皆呈现出单指数衰变的趋势, 且它们的荧光寿命基本一致. 这进一步证明, 同一分子内吸电子性碳碳双键的存在并未显著影响这两种单体的荧光行为. 然而, 与其模型化合物相比, CzEMA 的荧光衰变速率则快得多(图 4).

单体 CzEMA 与模型化合物 CzEiB 的唯一区别是它含有吸电子性的可聚合碳碳双键, 因而它表现出的 SSQE 现象可归因于紫外光照射下, 分子中给电子性的咔唑荧光生色基

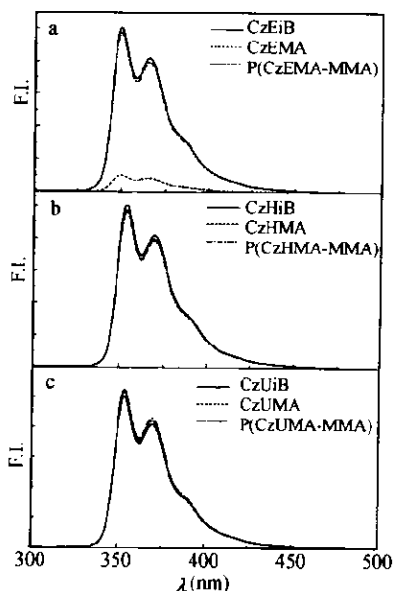


Fig. 3 Fluorescence spectra of carbazole-containing isobutyrate methacrylates and their polymers in DMF

Concentration of chromophore: 5.6×10^{-6} mol/L;

$E_x = 293$ nm

团与甲基丙烯酸酯的吸电子性碳碳双键之间电荷转移相互作用的结果。

Table 1 Decay parameters of carbazole-containing methacrylates and isobutyrate in DMF

	CzEiB	CzEMA	CzHiB	CzHMA	CzUiB	CzUMA
τ_1/A_1	13.1	2.99/0.504	13.0	12.7	12.9	13.0
τ_2/A_2		13.4/0.496				
Chi square	1.01	1.06	1.13	0.89	1.22	0.91

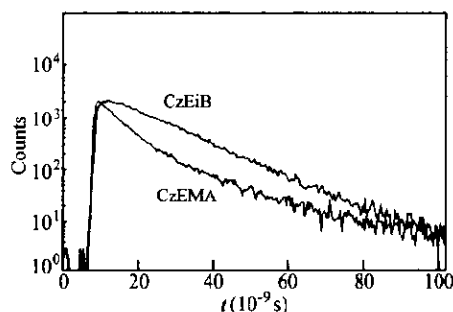


Fig. 4 Decay curves of CzEMA and CzEiB in DMF

$E_x = 295\text{nm}$; Concentration of chromophore: $1.2 \times 10^{-5}\text{mol/L}$

综上所述, 咔唑生色基团与受电子碳碳双键间的间隔基长度对此类单体的荧光行为有显著影响. 当电子给受体间距离较短时, 激发态咔唑生色基团很容易被碳碳双键猝灭, 使 CzEMA 表现出 SSQE 现象; 然而, 当该距离增加时, 激发态咔唑生色基团与碳碳双键这间的作用很弱或无相互作用, 因而, CzHMA 和 CzUMA 未表现出 SSQE 特性. 同时, 上述结果也证明, CzEMA 表现出的 SSQE 现象是同分子内激发态咔唑生色基团与受电子碳碳双键间电荷转移作用的结果, 而非分子间的作用. 如果分子间的电荷转移起主要作用, 长链的 CzHMA 和 CzUMA 两种单体也应表现出 SSQE 现象, 但实验结果否定了这一假设.

REFERENCES

- 1 Wu S K, Li F M. In *New Trends in Photochemistry of Polymers*, Ed. By Allen N S, Rabak J F. Amsterdam; Elsevier, 1985. 85~97
- 2 Li F M, Chen S J, Li Z C. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1996, 34: 1881~1888
- 3 a) Gao Q Y (高青雨), Zhang J X (张举贤), Li F M (李福绵). *Acta Polym Sinica (高分子学报)*, 1992, (6): 726~731;
b) Li F M, Gao Q Y, Wang L. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1997, 35: 1087~1093
- 4 Cai H, He X H, Zheng D Y. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1996, 34: 1245~1250
- 5 Qiu J, Li Z C, Gao Q Y. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1996, 34: 3015~3023
- 6 a) Yu S Y (于淑艳), Yao G Q (姚光庆), Li F M (李福绵). *Acta Polym Sinica (高分子学报)*, 1996, (6): 726~731;
b) Yu S Y, Qiu J, Li Z C. *J Appl Polym Sci*, 1997, 65: 481~489
- 7 Du F S, Cai H, Li Z C. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1998, 36: 1111~1116
- 8 Stroehriegl P. *Mol Cryst Liq Cryst*, 1990, 183: 261~267
- 9 Ito S, Ohmori S, Yamamoto M. *Macromolecules*, 1992, 25: 185~191

FLUORESCENCE BEHAVIOR OF METHACRYLATES HAVING CARBAZOLE MOIETY AND ITS POLYMERS

DU Fusheng, HONG Wei, LI Fumian

(*College of Chemistry, Peking University, Beijing 100871*)

Abstract Three carbazole-containing methacrylates, i. e. 2-(N-carbazolyl)ethyl methacrylate (CzEMA), 6-(N-carbazolyl)hexyl methacrylate (CzHMA) and 11-(N-carbazolyl) undecyl methacrylate (CzUMA), and their model compounds 2-(N-carbazolyl)ethyl isobutyrate, 6-(N-carbazolyl)hexyl isobutyrate and 11-(N-carbazolyl) undecyl isobutyrate were synthesized. These monomers can be easily homo- and copolymerized with MMA by the initiation of AIBN. UV absorption spectra show that there is no or negligible interaction between methacrylate and the carbazolyl chromophore in the ground state. Fluorescence spectra of these monomers, their model compounds and copolymers show that CzEMA exhibits fluorescence structural self-quenching effect (SSQE), but CzHMA and CzUMA does not. This result indicates that SSQE expressed by CzEMA is caused by intramolecular charge transfer interaction between the excited carbazolyl chromophore and the electron-accepting carbon-carbon double bond of acrylic group.

Key words Carbazole, Absorption spectrum, Fluorescence, Structural self-quenching effect