

·研究简报·

含受电子生色基团烯类单体-对乙烯氧基甲基苯甲腈 的合成及其荧光“结构自猝灭”效应*

杜福胜 李福绵

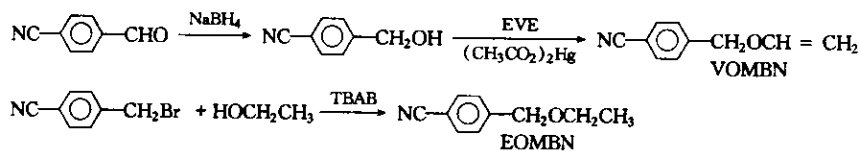
(北京大学化学学院 北京 100871)

关键词 对乙烯氧基甲基苯甲腈, 吸收光谱, 荧光光谱, “结构自猝灭”效应

我们曾经报道过一系列含有给电子荧光生色基团的丙烯酰类及马来酰亚胺类单体的合成、聚合以及它们的聚合物的光化学和荧光行为^[1-6]。由于这些单体分子内的给电子荧光生色基团和受电子的不饱和双键在紫外光照射下易于形成电荷转移激基复合物, 在相同生色基团浓度下, 它们的荧光强度都远低于其相应的聚合物, 我们称之为“结构自猝灭”现象(SSQE)。反之, 分子内含有受电子荧光生色基团和给电子不饱和双键的烯类单体是否呈现 SSQE 也是我们的兴趣所在。我们曾报道过含受电子荧光生色基团的乙烯氧基单体, N-(2-乙烯氧基乙基)-1,8-萘二酰亚胺(VOENI)^[7], 研究了单体及其相应聚合物的荧光行为, 发现此单体也呈现出明显的 SSQE 现象。这表明 SSQE 不是偶然现象, 而是分子内含给电子荧光生色基团和受电子不饱和双键, 或反之, 分子内含受电子荧光生色基团和给电子不饱和双键类功能单体的共性。为了进一步验证和加深对 SSQE 现象的理解, 我们合成了对乙烯氧基甲基苯甲腈(VOMBN), 对其光谱性质进行了初步研究。

1 单体及其模型化合物的合成

VOMBN 单体和其模型化合物, 对乙氧基甲基苯甲腈(EOMBN)是分别参照文献[8]和[9]中的方法合成的, 其合成路线如下:



(TBAB: tetrabutylammonium bromide, EVE: ethyl vinyl ether)

VOMBN 和 EOMBN 均为无色透明液体, 易溶于一般的有机溶剂如乙醚、丙酮、氯仿等。产物表征如下:

VOMBN: ¹H-NMR(CDCl₃, TMS): 4.12 ~ 4.31 (q, 2H, —CH₂—), 4.81 (s, 2H, —CH₂—O), 6.52 ~ 6.81 (q, 1H, —O—CH=), 7.44 ~ 7.46 (d, 2H), 7.62 ~ 7.64 (d, 2H) (芳香环氢); IR(KBr, cm⁻¹): 960, 1197, 1370, 1450, 1501, 1612, 1620, 1638, 2230; 质谱(EI): 159 (m/e); 元素分析: Calcd. (%), C 75.44, H 5.70, N 8.88; Found (%), C 75.72, H 5.43,

N 8.93.

EOMBN: $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{TMS})$: 1.25~1.28(t , 3H, $-\text{CH}_3$), 3.55~3.60(q , 2H, $-\text{O}-\text{CH}_2-$), 4.56(s , 2H, $-\text{CH}_2-\text{O}-$), 7.44~7.46(d , 2H), 7.60~7.63(d , 2H)(芳香环氢); $\text{IR}(\text{KBr}, \text{cm}^{-1})$: 1105、1400、1450、1510、1610、2230; 质谱(EI): 161(m/e); 元素分析: Calcd. (%), C 74.51, H 6.88, N 8.69; Found(%), C 74.18, H 6.83, N 8.96.

2 VOMBN 及其聚合物的紫外吸收光谱

VOMBN 属乙烯基醚类单体, 低温下, 正离子引发剂如 $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 很容易引发它进行正离子聚合; 在自由基引发剂的作用下与强受电子烯类单体如马来酸酐(MAn)等可进行自由基共聚合. 图 1 是单体 VOMBN、模型化合物 EOMBN、均聚物 P(VOMBN) 和共聚物 P(VOMBN-co-MAn) 在乙腈溶剂中的紫外吸收光谱图. 可以看到, 单体与模型化合物及聚合物都呈现出类似的吸收光谱; 同样, 在其它弱极性溶剂如 1,2-二氯乙烷、环己烷中, 它们也呈现出基本一致的吸收光谱. 这表明在基态给电子的乙烯氧基与受电子的苯甲腈基之间无明显的相互作用.

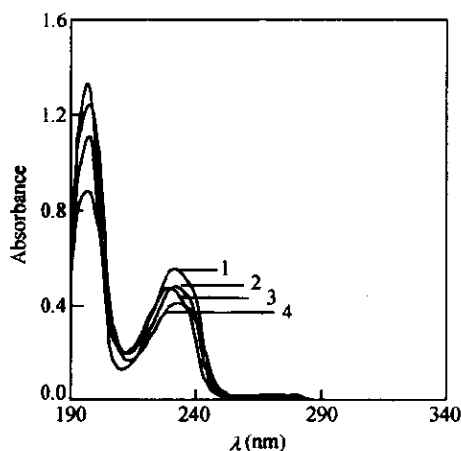


Fig. 1 UV-Vis spectra of VOMBN, EOMBN, P(VOMBN) and P(VOMBN-co-MAn) in acetonitrile

1) $[P(VOMBN-co-MAn)] = 3.16 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, 2) $[EOMBN] = 3)$ $[VOMBN] = 4)$ $[P(VOMBN)] = 2.88 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$

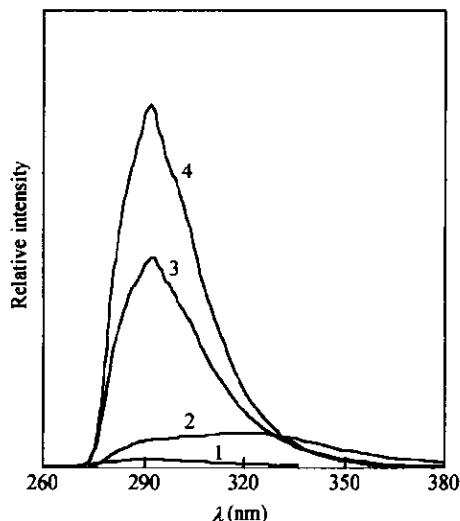


Fig. 2 Fluorescence spectra of VOMBN(1), EOMBN(4), P(VOMBN)(2) and P(VOMBN-co-MAn)(3) in acetonitrile

$\lambda_{ex} = 235 \text{ nm}$, Con. of chromophore: $1.7 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$

3 荧光光谱研究

荧光光谱是用 Hitachi M-850 荧光仪在室温下测定的, 激发波长为 235nm, 所用乙腈溶剂经检测无荧光干扰. 单体及其聚合物的荧光光谱示于图 2. 从该图中可以看出, 在相同生色基团浓度下单体的荧光强度明显低于其共聚物和均聚物. 在不同生色基团浓度下所测荧光的结果显示聚合物的荧光皆高于单体 VOMBN. 这种结果与我们以前报道过的

VOENI 的荧光行为是一致的^[7], 既 VOMBN 也表现出 SSQE 现象. 这表明 SSQE 现象不只出现在含给电子生色基团的丙烯酸类单体中, 也出现在电子结构与之相反的含受电子生色基团和给电子乙烯氧基类单体中. 这种现象可归因于 VOMBN 分子中受电子苯甲腈基荧光生色基团和给电子的乙烯氧基不饱和双键在紫外光照射下形成电荷转移激基复合物所致. 模型化合物 EOMBN 的荧光光谱也确证了这一点. VOMBN 单体与 EOMBN 相比, 唯一区别是前者含给电子不饱和双键. 从图 2 中可以看到, EOMBN 表现出很强的荧光, 在同样测量条件下 VOMBN 的荧光强度则弱很多. 两者在峰值处(291nm)的强度相差近 40 倍.

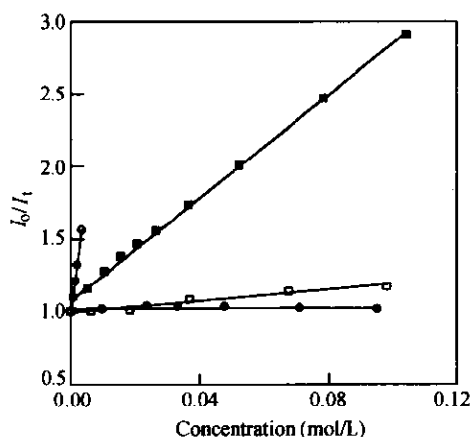


Fig. 3 Stern-Volmer plots for the fluorescence quenching of P(VOMBN-co-MAn) by different quenchers

■ EVE ● Ether ○ 2H-furan □ THF

均聚物 P(VOMBN) 的荧光强度远低于模型化合物 EOMBN 和共聚物 P(VOMBN-co-MAn), 且其荧光峰明显加宽. 这可能是由于 P(VOMBN) 中激发态生色团与其毗邻的基态生色团相互作用的结果.

为了进一步确证给电子乙烯氧基在结构自猝灭中的作用, 在 P(VOMBN-co-MAn) 和 EOMBN 的乙腈溶液中加入了一系列不含荧光生色基团的乙烯氧基类化合物及其饱和化合物. 图 3 为 P(VOMBN-co-MAn) 的荧光被 2H-呋喃、EVE 猝灭的情况. 结果表明, 2H-呋喃和 EVE 能够明显地猝灭聚合物的荧光而其相应的饱和化合物四氢呋喃(THF)、乙醚几乎不能猝灭聚合物的荧光. 猝灭剂的猝灭常数及其离子化势列于表 1. 可以看出, 具有给电子能力的化合物皆能有效地猝灭苯甲腈

Table 1 Quenching constants of the fluorescence of EOMBN and P(VOMBN-co-MAn) by different quenchers

Quencher	Ionization potential(eV)	EOMBN($\tau = 8.22\text{ns}$)		P(Vo-Man)($\tau = 6.38\text{ns}$)	
		K_{sv}	$K_q(\times 10^9)$	K_{sv}	$K_q(\times 10^9)$
2H-furan		228.8	27.83	149.5	23.43
2H-pyran	8.34	120.7	14.68	66.0	10.34
Furan	8.89	94.36	11.48	30.39	4.76
EVE	8.93*	81.36	9.90	19.32	3.03
THF	9.42			1.7	0.27
Ether	9.6			0.06	0.01

* the value of methyl vinyl ether

生色基团的荧光. 随着猝灭剂离子化势(一定程度上代表其给电子能力)的增加, 化合物的猝灭效果随之下降. 这进一步证实了 VOMBN 表现出的 SSQE 现象确实是由于给电子的乙烯氧基所致.

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, et al. *J Polym Sci, Part A:Polym Chem*, 1996, 34:1881~1888
- 3 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
- 4 Cai H, He X H, Zheng D Y, et al. *J Polym Sci, Part A:Polym Chem*, 1996, 34:1245~1250
- 5 Qiu J, Li Z C, Gao Q Y, et al. *J Polym Sci, Part A:Polym Chem*, 1996, 34:3015~3023
- 6 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
- 7 Yu S Y, Qiu J, Li Z C, et al. *J Appl Polym Sci*, 1997, in press
- 8 Faulkner D J. *J Am Chem Soc*, 1973, 95:553~563
- 9 Crivello J V, Yang B. *J Polym Sci, Part A:Polym Chem*, 1995, 33:1381~1389

SYNTHESIS AND “STRUCTURAL SELF-QUENCHING EFFECT” OF VINYL MONOMERS BEARING ELECTRON-ACCEPTING CHROMOPHORE, *p*-VINYLOXYMETHYL BENZONITRILE

DU Fusheng, LI Fumian

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing 100871)

Abstract A vinyloxy monomer bearing of electron-accepting chromophore, *p*-vinyloxymethylbenzonitrile (VOMBN) and its saturated model compound, *p*-ethoxymethylbenzonitrile (EOMBN), were synthesized. VOMBN can be cationically homopolymerized by initiation of Lewis acid such as $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ and copolymerized with maleic anhydride (MAN) using AIBN as an initiator. By fluorescence study, it has been found that the fluorescence in intensity of VOMBN is much lower than those of the copolymer P(Vo-MAN) and EOMBN at the same chromophore concentration. This means that a “Structural Self-Quenching Effect”(SSQE) has been also observed in VOMBN, which is attributed to the charge transfer interaction between the electron-accepting cyanophenyl chromophore and the electron-donating vinyloxy group in the same molecule upon UV irradiation. The fluorescence of EOMBN and P(Vo-MAN) can be quenched by a series of electron-rich vinyloxy compounds such as dihydrofuran (2H-furan), dihydropyran (2H-pyran), furan and ethyl vinyl ether(EVE), which do not have chromophore moieties. It is found that the higher the electron-donating ability of the quenchers which are represented by their ionization potentials, the higher the quenching efficiency.

Key words *p*-Vinyloxymethylbenzonitrile, Absorption spectrum, Fluorescence Structural self-quenching effect