

·研究简报·

### 3-甲基丙烯酰胺基-9-乙基咔唑的合成、聚合及其光化学行为研究\*

高青雨<sup>1,2\*\*</sup> 崔元臣<sup>2</sup> 刘翠云<sup>2</sup> 俞贤达<sup>1</sup> 杜福胜<sup>3</sup>

(<sup>1</sup> 中国科学院兰州化学物理研究所 兰州 730000) (<sup>2</sup> 河南大学润滑与功能材料实验室 开封 475001)

(<sup>3</sup> 北京大学化学学院高分子科学与工程系 北京 100871)

**关键词** 3-甲基丙烯酰胺基-9-乙基咔唑, 荧光光谱, 结构自猝灭效应, 光聚合

含供电子芳杂环的丙烯酰类功能性单体的合成、聚合及光化学行为一直吸引着人们的兴趣. 原因之一是由于这类单体可用一般的自由基引发剂引发聚合, 其聚合物表现出包括荧光及光引发行为的光化学性质甚被瞩目<sup>[1,2]</sup>. 在以往的工作中发现, 这类给电子性生色团的丙烯酰类单体在相同生色团浓度下的荧光强度明显低于其聚合物或饱和模型化合物, 即表现出荧光结构自猝灭效应(SSQE)<sup>[3-5]</sup>. 咔唑是一个强给电子性芳香杂环化合物. 虽然文献中已有关于含咔唑生色团的丙烯酰类单体报道, 但很少涉及其荧光或光敏性质. 近来, 我们合成了多个含有咔唑生色基团的甲基丙烯酸酯类单体, 单体中生色团与受电子性甲基丙烯酰基团之间通过不同数目的亚甲基连接. 结果显示, 单体中电子给、受体之间的间隔基长度对于SSQE有显著的影响: SSQE随间隔基长度的增加而减弱<sup>[6]</sup>. 本文合成了3-甲基丙烯酰胺基-9-乙基咔唑(MAECz), 并研究了单体及聚合物的荧光性质和光引发行为. 与前期工作的不同之处在于, MAECz分子中生色团与丙烯酰基团直接相连. 通过对其荧光性质的研究, 可以进一步阐明单体中电子给、受体之间间隔基长度对其荧光性质的影响, 加深对SSQE的理解.

3-甲基丙烯酰胺基-9-乙基咔唑(MAECz)是由3-氨基-9-乙基咔唑和甲基丙烯酰氯在三乙胺存在下, 在氯仿中反应得到. MAECz溶于一般溶剂如氯仿、丙酮、四氢呋喃、DMF等, 不溶于环己烷、水, 熔点 174 ~ 175℃. 元素分析: C (%) 77.46 (77.67); H (%) 6.67 (6.52); N (%) 10.05 (10.06) (括号内为理论值). <sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, TMS, δ): 8.3 ~ 8.5(s, 1H, NH), 7.0 ~ 8.2(m, 7H, 芳环), 5.4 ~

5.9(d, 2H = CH<sub>2</sub>), 3.1 ~ 4.6(m, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 2.1(s, 3H, -C(CH<sub>3</sub>)=); 1.2 ~ 1.6(t, 3H, -CH<sub>3</sub>). FT-IR(cm<sup>-1</sup>): 1541、1587、1488、1454(芳环); 1656、3315(酰胺); 1325、1620(丙烯酰 C=C). MAECz的均聚是采用封管方法, 在DMF中以AIBN为引发剂于60℃进行的, 提纯后所得聚合物经红外光谱检测无单体存留. 荧光光谱用日立F-3010型荧光分光光度计测定, 所用溶剂DMF经CaO干燥后减压蒸馏, 经检验无荧光干扰.

#### 1 MAECz及其聚合物的荧光性质

图1为单体MAECz及其聚合物P(MAECz)的荧光发射光谱, 可以看到, 在相同生色团浓度下, P(MAECz)的荧光强度远远大于MAECz的荧光强度. 改变生色团的浓度, 单体的荧光强度都明显低于其聚合物. 这说明MAECz表现出明显的SSQE. 由于分子中激发态给电子性咔唑生色团与受电子性可聚合碳碳双键之间电荷转移作用的结果, 生色团的荧光受到猝灭, 单体的荧光强度很低; 聚合物中不含有缺电子性双键, 生色团发射的荧光不再受缺电子双键的影响, 因而保持较高的荧光强度. 为了确证单体的荧光猝灭是由于缺电子性双键引起, 本文中在P(MAECz)的溶液中加入了一系列缺电子能力不同的猝灭剂——丙烯腈(AN), 反二氰基乙烯(FN), 四氰基乙烯(TCNE), 7,7,8,8-四氰对苯醌二甲烷(TCNQ), 甲基丙烯酸甲酯(MMA)和丙烯酸甲酯(MA). 表1所列数据表明, 这些受电子性猝灭剂都能明显猝灭聚合物的荧光, 且其猝灭能力随猝灭剂缺电子程度的增加而增大, 相反, 不含受电子性碳碳双键的化合物如丙腈、丙酸甲酯等则不能猝灭聚合物的荧光. 这说明, 受电子性碳碳双键的存在是单体能够表现出

\* 2000-07-07 收稿, 2000-08-10 修稿; \*\* 通讯联系人, 现在河南大学工作

SSQE 的关键因素.

Table 1 Effect of “e” value on Stern-Volmer constant or fluorescence quenching of P(MAECz) by different quenchers

| Quenchers                                                              | TCNQ              | TCNE               | FN   | AN   | MAN | MA   | MMA  |
|------------------------------------------------------------------------|-------------------|--------------------|------|------|-----|------|------|
| $k_q \cdot \tau$<br>( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) | $9.6 \times 10^4$ | $0.30 \times 10^4$ | 36   | 2.1  | 1.3 | 0.76 | 0.63 |
| “e” value                                                              | -                 | -                  | 1.96 | 1.20 | 0.4 | 0.6  | 0.4  |

单体 MAECz 的生色团与受电子性双键之间的作用可以通过分子内或分子间的机制发生.分子间的作用机制由于涉及溶液中分子扩散动力学过程,因而一般受介质或溶液粘度的影响很大;相反,溶液粘度对分子内作用的影响一般较小.图 2 为 MAECz 在不同浓度聚丙烯腈(PAN)的 DMF 溶液中的相对荧光强度.可以看到,虽然 PAN 浓度增加导致溶液粘度增加,但 MAECz 在 398 nm 处的荧光强度没有明显的变化.换言之,在一定范围内,介质粘度对单体的 SSQE 无明显的影响.因此可以认为 SSQE 是由于同一分子内电子给受体间电荷转移作用引起的.与文献[6]中的结果相比,在 DMF 溶剂中 P(MAECz)与单体 MAECz 的荧光强度之比明显增大,说明 MAECz 表现出更强的 SSQE,这可能是由于该单体中电子给受体之间距离较短的缘故.

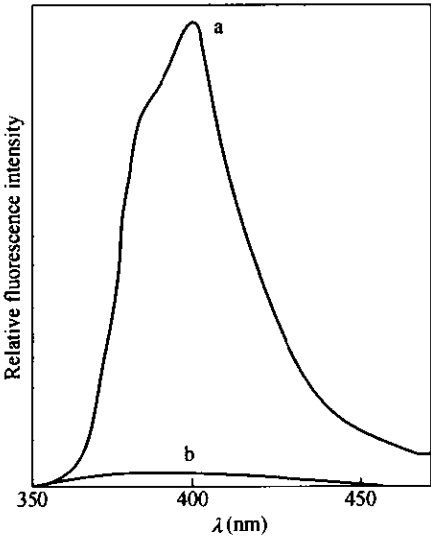


Fig. 1 Fluorescence emission spectra of MAECz (b) and P(MAECz)(a) in DMF  
Concentration of chromophore:  $9 \times 10^{-4}$  mol/L,  
 $\lambda_{ex} = 340$  nm

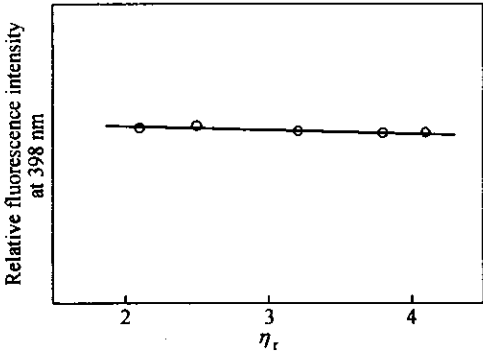
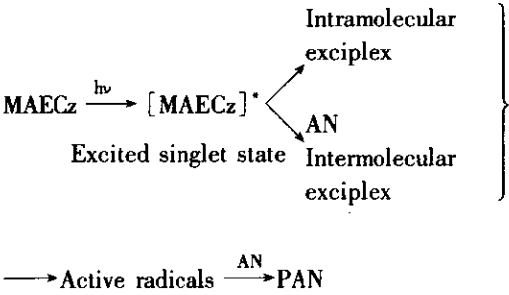


Fig. 2 Relative fluorescence intensity of MAECz at 398 nm in various viscosity solutions  
 $\lambda_{ex} = 340$  nm

的光聚合.分别固定 MAECz 或 AN 中一个的浓度,在一定范围内改变另一个的浓度,测定 AN 光聚合的速率.结果显示,聚合反应速率的对数值与 MAECz 或 AN 浓度的对数值呈线性关系,根据直线的斜率可以得到聚合动力学方程  $R_p \propto [\text{MAECz}]^{0.49} [\text{AN}]^{0.91}$ ,其浓度指数符合一般的自由基引发聚合动力学.固定 MAECz 和 AN 的浓度,改变聚合温度测得该聚合反应的活化能  $E_a = 22.1$  kJ/mol,与一般的光引发自由基聚合的活化能相符.根据荧光测定的结果,MAECz 分子中激发态烷基取代咪唑生色团可与分子内受电子性双键发生电荷转移作用;在高浓度 AN 存在时,激发态生色团还可以与 AN 发生分子间的电荷转移作用.因而 MAECz 引发 AN 光聚合的可能的机理如下:



2 MAECz 引发的 AN 光聚合

纯的丙烯腈(AN)自身在紫外光照射下不能发生光聚合反应,MAECz 则可以很好地引发 AN

在光照条件下, MAECz 可以通过形成分子内激基复合物或与 AN 形成分子间激基复合物, 进而发生电子转移和氢转移, 产生活性自由基引发 AN 的光聚合。

以 MAECz 引发 AN 光聚合得到的聚丙烯腈反复溶解沉淀, 以除去可能存在的 P(MAECz) 均聚物, 然后测其荧光。结果显示, 提纯后的聚丙烯腈

与 P(MAECz) 类似, 也在 398 nm 处出现荧光, 且其强度不随沉淀次数改变, 而以 AIBN 引发得到的 PAN 却无此现象。由此可以确定 MAECz 引发得到的 PAN 中含有 MAECz 残基, 说明 MAECz 不仅参与引发反应, 而且可能以共聚单体的形式参与共聚, 进入聚合物链中。

## REFERENCES

- 1 Kamogawa H. J Polym Sci Part A-1, 1972, (10): 95 ~ 101
- 2 Heller J, Kingsley C B. Makromol Chem, 1964, 78: 47 ~ 52
- 3 Wang L(王林), Li F M(李福绵), Feng X D(冯新德). Photographic Science and Photochemistry(感光科学与光化学), 1987, (3): 42 ~ 46
- 4 a) Zhang J X(张举贤), Gao Q Y(高青雨), Li F M(李福绵). Acta Polym Sinica(高分子学报), 1990, (2): 249 ~ 252  
b) Zhang J X(张举贤), Gao Q Y(高青雨), Li F M(李福绵). Acta Polym Sinica(高分子学报), 1992, (6): 726 ~ 731
- 5 Li F M, Chen S J, Li Z C. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1996, 34: 1881 ~ 1888
- 6 a) Du F S(杜福胜), Hong W(洪薇), Li F M(李福绵). Acta Polym Sinica(高分子学报), 1999, (2): 236 ~ 239  
b) Du F S, Li Z C, Gao Q Y, Li F M. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2000, 38: 679 ~ 688

## SYNTHESIS, POLYMERIZATION AND FLUORESCENCE BEHAVIOR OF 3-METHACRYLAMIDO-9-ETHYLCARBAZOLE

Gao Qingyu<sup>1,2</sup>, CUI Yuanchen<sup>2</sup>, LIU Cuiyun<sup>2</sup>, YU Xianda<sup>1</sup>, DU Fusheng<sup>3</sup>

(<sup>1</sup> Institute of Lanzhou Chemistry and Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 73000)

(<sup>2</sup> Laboratory of Lubrication and Functional Materials, Henan University, Kaifeng 475001)

(<sup>3</sup> Department of Polymer Science and Molecular Engineering, College of Chemistry, Peking University, Beijing 100871)

**Abstract** An acrylic monomer bearing carbazole-moiety, 3-methacrylamido-9-ethylcarbazole (MAECz) was synthesized and polymerized radically. Fluorescence studies showed that at the same chromophore concentration, the fluorescence intensity of the polymer (P(MAECz)) was much stronger than that of the monomer. This can be explained by what we termed fluorescence "Structural Self-Quenching Effect" (SSQE). The Stern-volmer constants of P(MAECz) in solution quenched by several electron deficient vinyl monomers were obtained. It was found that the quenching efficiency of the quenchers was relevant to the degree of the electron deficiency. Also, the photopolymerization of acrylonitrile (AN) initiated by MAECz was investigated kinetically and a tentative initiation mechanism was proposed.

**Key words** 3-Methacrylamido-9-ethylcarbazole, Fluorescence spectra, Structural self-quenching effect, Photopolymerization