

·研究简报·

新型可聚合激光染料及双发色团共聚物的合成

何元君 田 禾**

(华东理工大学精细化工研究所 上海 200237)

关键词 1,8-萘酰亚胺, 若丹明, 共聚合, 激光染料

通常染料激光的工作介质是染料溶液, 因而限制了在一些技术领域的应用. 因此近年来人们将研究兴趣转移到固体激光染料^[1~3]. 激光染料的固体基质相对于其液体溶液存在着显著的技术优势: 紧密性、可加工性、无毒、不易燃、无蒸发、易于器件集成化等等. 聚合物或硅胶均可用作激光染料的固体基质, 用作基质的聚合物与激光染料有很好的相容性, 光均一性, 且其制作成本低廉. 近期报道将激光染料与甲基丙烯酸甲酯进行共聚得到了性能优良的固体激光材料^[4], 由于激光染料与聚合物链直接相连, 减少了耗能, 避免了染料过快的降解, 大大提高了其光稳定性和激光输出效率. 本课题组曾将新型三元若丹明激光染料掺杂到聚合物中做成固体激光材料^[3], 由于这类三元若丹明激光染料分子内存在有效的能量传递现象, 使之具有更优越的荧光量子产率, 激光输出效率以及激光输出光稳定性^[5,6], 因此形成的固体激光材料性能也更优越^[3]. 在此基础上本文用更加简易、可产品化的、两个带双键的激光染料单体直接共聚, 合成新型共聚固态双组份激光材料. 此共聚物结构含有两个功能团: 1,8-萘酰亚胺和修

饰过的若丹明 6G, 该类共聚物中具有强紫外区吸收的 1,8-萘酰亚胺, 这将直接改善染料体系对泵浦能量的吸收, 同时还起着接收来自若丹明三线态能量传递的受体作用, 我们前期的工作表明: 1,8-萘酰亚胺的确在多发色团激光染料体系优秀的激光输出光稳定性方面发挥着重要作用^[3]. 与此同时该双组份共聚物中存在的单线态-单线态分子内能量传递, 也使得共聚物体系具有较高的荧光量子效率, 较小的基态重复吸收耗能.

所用的若丹明染料为若丹明 6G(Merck Co)试剂, 其余试剂均为化学纯或分析纯, 所用试剂均经重蒸及纯化处理. 质谱用美国 MA1212 质谱仪测定, 紫外-可见吸收光谱用日本岛津 UV-Vis 260 光谱仪测定, 荧光光谱用 HITACHI850 荧光仪测定, 共聚物的平均分子量用 Waters 410 GPC 仪测定.

合成路线如图 1 和图 2 所示.

N-羟乙基-1,8-萘酰亚胺的合成: 在 250mL 园底烧瓶中加入 1.0g 1,8-萘酐(5.0mmol), 0.31g 乙醇胺(5.0mmol)和 100mL 乙醇, 常温搅拌约 48h, 过滤, 烘干, 在无水乙醇中重结晶, 得淡黄色针状晶体 0.9g, 产率 75%, 熔点 173~175℃.

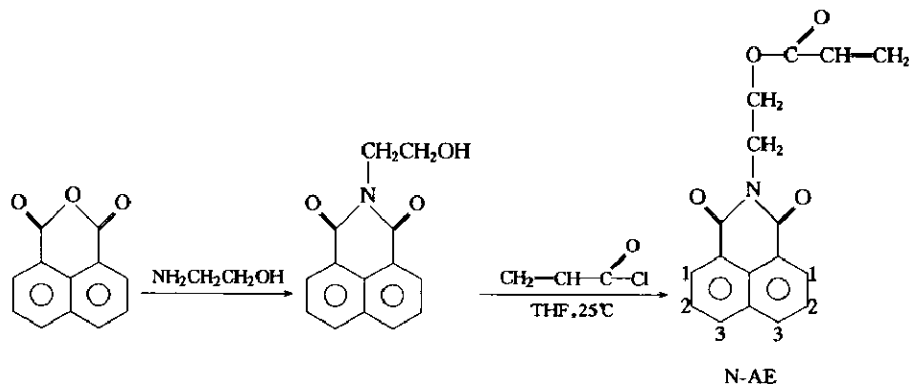


Fig. 1 Synthetic scheme of monomer N-AE

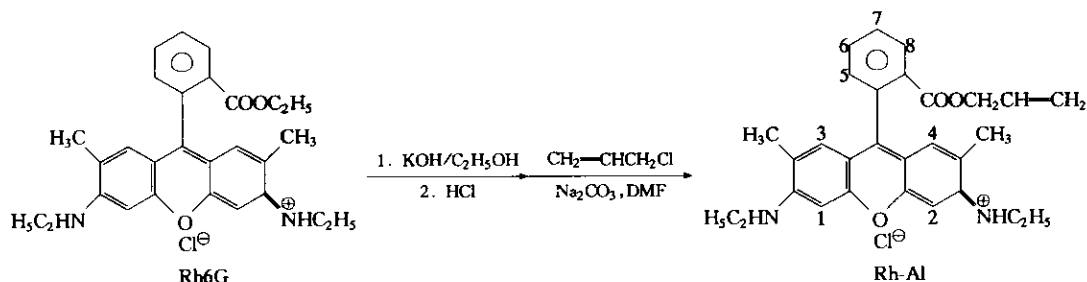


Fig. 2 Synthetic scheme of monomer Rh-Al

单体 N-AE 的合成:将上一步的产物 0.3g (1.2mmol)溶解于 50mL 干燥的四氢呋喃中,再加入丙烯酰氯 0.5mL,三乙胺 0.5mL,反应液出现浑浊,常温搅拌,薄板跟踪(展开剂:四氢呋喃:石油醚=1:1 V/V),反应结束后,抽滤,并用少量四氢呋喃洗涤,母液浓缩,放入冰箱中冷却结晶,抽滤得淡黄色固体 0.2g,产率 80%.熔点 106~108℃. $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ = 4.53 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 4.57 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{-O-CO}$), 5.81 (d, 1H, H-CH=CH-CO-), 6.08 (m, 1H, CH=CH_2), 6.38 (d, 1H, H-CH=CH-CO), 7.78 (t, 2H, $2 \times \text{H}^2$, $J = 8.0\text{Hz}$, 7.47Hz), 8.24 (d, $2 \times \text{H}^3$, $J = 8.27\text{Hz}$), 8.62 (d, 2H, $2 \times \text{H}^1$, $J = 7.21\text{Hz}$). MS(EI) m/e : 295 (32.95%) [M^+].

若丹明 Rh19 的合成:在氩气保护下,若丹明 6G0.48g (1.0mmol)和氢氧化钾 0.11g 2mmol 在无水乙醇(25mL)中回流,薄层层析跟踪反应.反应结束后冷至室温,用 0.1mol/L 盐酸溶液滴加,搅拌,至溶液为弱酸性.抽滤,真空干燥,得暗红色固体,产率 98%,熔点 $>300^\circ\text{C}$.

若丹明 Rh-Al 的合成^[4]:在氩气保护下,向 N,N-二甲基甲酰胺(DMF, 25mL)中加入若丹明 19 (0.2 g, 0.44 mmol), 丙烯氯 (0.9 mL, 11.1 mmol), 无水碳酸钠 (0.3 g, 2.2 mmol) 以及微量的对苯二酚,在黑暗中回流搅拌 30h.减压去掉溶剂,经多次硅胶柱层析得暗红色晶体,产率 35%,熔点 239~241℃. $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ = 1.41 (t, 6H, $2 \times \text{CH}_3\text{-CH}_2$, $J = 6.93\text{Hz}$), 2.30 (s, 6H, $2 \times \text{CH}_3\text{-Ar}$), 3.55 (m, 4H, $2 \times \text{CH}_2\text{-CH}_3$), 4.50 (d, 2H, $\text{O-CH}_2\text{-CH=}$, $J = 5.87\text{Hz}$), 5.15 (m, 2H, $\text{CH}_2=\text{CH}$), 5.65 (m, 1H, CH=CH_2), 6.60 (s, 2H, H^1/H^2), 6.73 (s, 2H, H^3/H^4), 7.32 (d, 1H, H^5 , $J = 7.47\text{Hz}$), 7.58 (broad, 2H, $2 \times \text{NH}$), 7.77 (t, 1H, H^7 , $J = 7.73\text{Hz}$, 7.40Hz), 7.83 (t, 1H, H^6 , $J = 7.47\text{Hz}$, 1.07Hz), 8.34 (d, 1H,

H^8 , $J = 7.74\text{Hz}$).

共聚反应:将 Rh-Al 0.1g (0.2116mmol), N-AE 0.063g (0.2116mmol) 和新纯化过的甲基丙烯酸甲酯(MMA) 2mL 加入到 10mL CHCl_3 中,磁力搅拌使之溶解完全,然后加入 0.01g 偶氮二异丁腈(AIBN),溶解完全.在此体系通氩气 4h 封闭体系,电磁搅拌,放入 60℃ 恒温油浴中,反应 3 天,再升温至 80℃,反应 1 天.将该共聚物溶于氯仿中,强烈搅拌,慢慢滴加于 50mL 无水乙醇中沉淀出来,抽滤.重复此操作三次.在减压下干燥,得暗红色固体.用 GPC 测定平均分子量为 $M_w = 9.27 \times 10^4$.以 Rh-Al 和 N-AE 为标准物,用紫外-可见吸收光谱标准曲线法测量共聚物中 Rh-Al 百分含量为 0.15%, N-AE 百分含量为 2.65%.由于 Rh-Al 中含有烯丙基,在聚合过程中以反常的低速率进行聚合,其本身具有自阻聚作用,与 MMA 和 N-AE 单体相比,其反应性太低,因此在共聚物中 Rh-Al 单体的含量也相应很低.

单体 Rh-Al 和 N-AE 以及共聚物的紫外-可见吸收光谱见表 1.从表 1 可以看出,共聚物的紫外-可见吸收光谱中出现了三个吸收峰,这分别是单体 Rh-Al 和 N-AE 的吸收峰,表明在基态共聚物中这两个单体之间没有作用或影响非常小,其荧光光谱数据见表 2.

Table 1 Absorption data of the compounds in CHCl_3

Compounds	Absorption peaks $\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$
Rh-Al	347.8; 529.0
N-AE	332.4
Copolymer	334.6; 347.8; 527.0
Mixture	334.4; 347.8; 527.5

Concentration of compounds: $4 \times 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, mixture is composed of N-AE, Rh-Al and PMMA with the same concentration ratio as the copolymer.

从表 2 可看出,与纯 N-AE 相比,共聚物中 N-AE 部分的荧光强度和荧光积分面积减低,即其荧光部分猝灭.同理,共聚物中 Rh-Al 部分的荧光

Table 2 Fluorescence data of the compounds in CHCl₃

Compounds	λ_{ex} (nm)	λ_{em} (nm)	Intensity	Fluorescence integration
Rh-Al	332.0	553.9	3.646	6334
N-AE	332.0	379.6	15.57	47670
Copolymer	332.0	381.9	12.12	42830
		550.2	3.983	7979
Mixture	332.0	380.8	13.58	41608
		551.3	3.505	6078

Concentration of compounds: $3.4 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

[N-AE] = $9.6 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

强度和荧光积分面积增加,即其荧光增强,混合物的 N-AE 部分和 Rh-Al 部分的荧光都有猝灭,这说明共聚物中 N-AE 部分的能量经由甲基丙烯酸甲酯链传递给母体若丹明发色团,发生了分子内单线态的能量传递 (Intra-SSET) 现象,从而导致了 N-AE 发色团荧光的猝灭,增强了 Rh-Al 的荧光量子产率,因此这类固体激光染料材料的激光输出效率和光稳定性将会大大提高^[2,5,6],其固态激光性能正在测试研究之中。

REFERENCES

1 O'Connell R M, Saito T T. *Opt Eng*, 1983, 22: 393~399
2 Sastre R, Costela A. *Adv Mater*, 1995, 7(2): 198~202
3 Costela A, Garia-Moreno I, Tian H, Su J, Chen K, Amat-Guerri F, Carroso J, Barroso J, Sastre R. *Chem Phys Lett*, 1997, 277: 392~398
4 Costela A, Garia-Moreno I, Figuera J M, Amat-Guerri F, Mallavia R, Santa-Maria M D, Sastre R. *J Appl Phys*, 1996, 80(6): 3167~3173
5 Tain H, Tang Y, Chen K C. *Dyes and Pigments*, 1994, 26: 159~165
6 Su J H, Tian H, Chen K C. *Dyes and pigments*, 1996, 31: 69~77

SYNTHESIS OF NOVEL COPOLYMERIC LASER DYES
AND DICHROMOPHORIC COPOLYMER

HE Yuanjun, TIAN He

(Institute of Fine Chemicals, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract Modified rhodamine 6G molecules (Rh-Al) with polymerizable double bonds were copolymerized with methyl methacrylate (MMA) and 1,8-naphthalimide derivative (N-AE). The structures of the two monomers (Rh-Al and N-AE) were confirmed and characterized by ¹H-NMR and MS. The UV-Vis absorption spectra of the copolymer indicate that there is little or no interaction between the two chromophores in their ground state. However, the fluorescence emission of N-AE was partly quenched and the fluorescence emission of Rh-Al was enhanced in the copolymer. While the fluorescence emissions of N-AE and Rh-Al both were partly quenched in the corresponding mixture. The results show that in the excited state there exists very effective intramolecular singlet-singlet energy transfer (Intra-SSET) channel from N-AE to Rh-Al in the copolymer. The experiments seem to indicate that the covalent binding of the chromophore to a polymer chain restricts its mobility and, therefore, hinders the internal micromotions of the excited groups, avoiding non-fluorescent deactivation and thus increasing its emission efficiency and photostability.

Key words Laser dye, 1,8-naphthalimide, Modified rhodamine 6G, Copolymerization