

· 研究简报 ·

球壳烯与侧链含有给电子基团聚合物 在光诱导下的电荷转移现象*

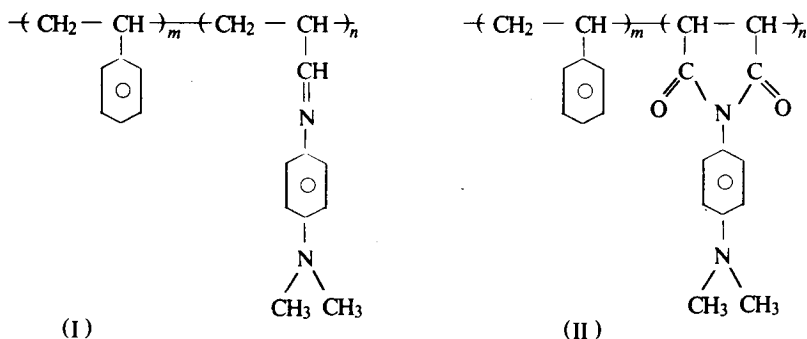
喻凤银 周锡煌 李福绵

(北京大学化学系, 北京, 100871)

关键词 球壳烯, C_{60} , 电荷转移现象, 含二甲氨基苯基的苯乙烯共聚物

球壳烯是近年来发现的除金刚石、石墨以外碳的第三种同素异构体^[1]. 自从 Kratschmer 和 Huffman 以可称量规模的制备和分离方法^[2] 公诸于世以来, 关于球壳烯, 特别是 C_{60} 的性质已被研究得相当详尽^[3]. 对于这般高度对称的笼形碳分子, 人们必然期望能够找到令人刮目的应用前景, 其中, 作为高阶非线性光学材料就是众所瞩目的焦点之一. C_{60} 的甲苯溶液表现有三阶非线性光学性质^[4]. 我们发现在 C_{60} 溶液中加入给电子化合物, 例如对 N, N-二甲氨基苯胺与二甲氨基苯甲醛所形成的西佛碱, 就可以提高其非线性光学性质约三倍^[5]. 我们还发现, C_{60} 自身虽然在室温下没有记录到荧光, 但它可以作为猝灭剂来猝灭这些给电子体的荧光^[6]. 这表明缺电子性的 C_{60} 和这些给电子化合物之间, 在光诱导下发生了电荷转移现象, 而这种电荷转移复合物的形成很可能就是使 C_{60} 的三阶非线性性质增加的原因. 有鉴于此, 我们研究了球壳烯碳-60 与侧链含有给电子生色基团之间的光化学行为, 以了解它们之间所发生的电荷转移现象.

C_{60} 是参考文献所报道的方法合成的^[2], 其纯度为 99.9%. 侧链含有给电子生色基团的两种苯乙烯共聚物的结构如下:



(I) 是由苯乙烯与丙烯醛共聚合, 然后再与对-二甲氨基苯胺反应而得. 经元素分析, 乙烯基次甲基-N, N-二甲基对苯二胺在共聚物中所占的摩尔百分数为 22.5%.

* 1993 年 11 月 4 日收到; 国家自然科学基金资助项目

共聚物的分子量 $\overline{M}_n = 5.1 \times 10^3$.

(II) 是由苯乙烯与 N-对二甲氨基苯基马来酰亚胺共聚而得. 后者是由马来酸酐与对-二甲氨基苯胺在乙酸酐、乙酸钠存在下反应而得. N-对二甲氨基苯基马来酰亚胺在共聚物中的摩尔百分数为 10.1%, 其 $\overline{M}_n = 8.2 \times 10^3$ (用 GPC 法, 以聚苯乙烯为基准测得).

荧光光谱是用 Hitachi-850 荧光光谱仪在室温下测定. 其入射及出射狭缝均为 20 nm. 所用溶剂二氯乙烷、苯等均经确定无荧光干扰.

(I) 和 (II) 皆为含有给电子性 N, N-二甲氨基苯基取代基团的苯乙烯共聚物. 我们知道, N, N-二甲基对甲苯胺 (DMT)、N, N-二甲基苯胺 (DMA) 在紫外线激发下都有荧光产生, 并表现有荧光浓度自猝灭现象. 它们在二氯乙烷中表现的最大荧光强度的浓度分别为 $4.7 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ 和 $5.9 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$.

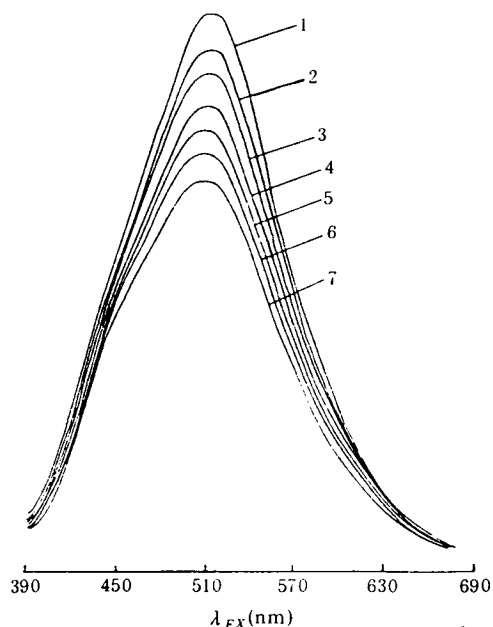


Fig.1 Fluorescence Quenching of
P (St-co-VMDMB) in DCE
by C_{60}

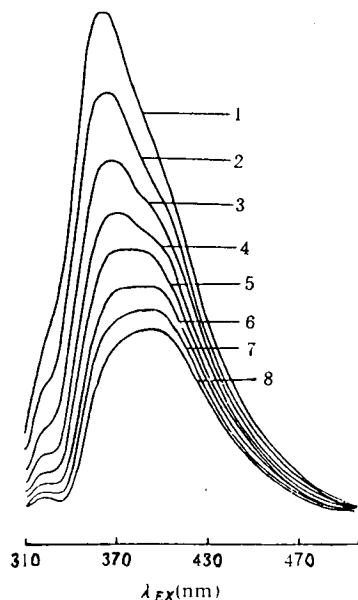


Fig.2 Fluorescence Quenching of
P (St-co-DMAPMI) in DCE
by C_{60}

C_{60} 自身在室温下虽然观测不到其荧光, 但它可以作为猝灭剂来猝灭含有给电子性生色基团的化合物如 DMT、N, N, N', N' - 四甲基联苯胺、N, N, N', N' - 四甲基芪二胺等的荧光. 其 Stern-Volmer 作图表现为偏离直线的弯曲线, 表明它们发生了基态电荷转移, 即形成电荷转移复合物^[8]. 对于含有给电子基团高聚物与球壳烯之间的荧光性质尚鲜见文献报道. 本实验的结果表明, C_{60} 也可以猝灭共聚物 (I) 及 (II) 的荧光. 图 1 和 2 分别为往 (I) 及 (II) 的二氯乙烷溶液中加入 C_{60} 溶液而猝灭其荧

光的情况. 图3为(I)及(II)被 C_{60} 猝灭时的Stern-Volmer作图. 可以看到, C_{60} 猝灭共聚物(I)的Stern-Volmer图中没有出现如 C_{60} 猝灭小分子电子给体荧光时所表现的偏离直线的弯曲现象, 表明它们之间在基态下没有形成电荷转移复合物, 只是表现在紫外光激发下产生电荷转移现象. 而共聚物(II)的荧光峰由于加入 C_{60} 发生了明显的红移, 表明形成了基态复合物, 当 C_{60} 的浓度大于 15.6×10^{-6} 时, 已发生了很大的偏离, 也说明了基态复合物的形成. 我们还发现 C_{70} 也可以猝灭这些共聚物的荧光, 这都将有助于了解球壳烯类的光化学性质. 其详细报告将另文发表.

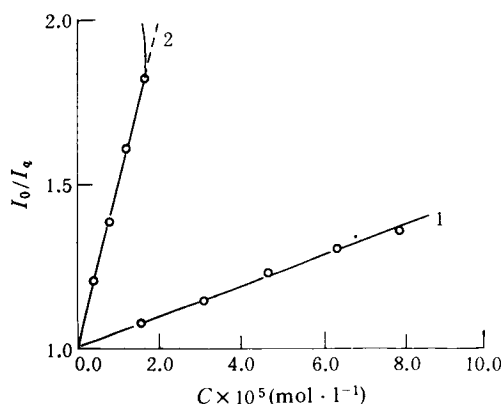


Fig.3 Stern-Volmer Plot of Styrene Copolymers Having Electron-donating Moieties Quenched By C_{60}

(1) P(St-Co-VMDMI); (2) P(St-Co-DMAPMI)

参 考 文 献

- [1] Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F., Smalley, Nature, **1985**, 318, 162
- [2] Kratchmer, W., Lamb, L. D., Fostiropoulos, Huffman, D. R., Nature, **1990**, 347, 354
- [3] Kroto, H. W., Allaf, A. W., Balm, S. P., Chem. Rev., **1991**, 91, 1213
- [4] Gong, Q. H., Sun, Y. X., Qiang, D., et al., J. Appl. Phys., **1992**, 71, 15
- [5] Yang, S. C., Qin, W., Yu, F. Y., Li, F. M., Preprints, MRS, **1992** - Fall Meeting No. AA5, 27, Boston
- [6] Yu, F. Y., Qin, W., Zhou, S., Li, F. M., Preprints, China-U. S. Bilateral Workshop of Photoinduced Charge Transfer and Related Phenomena, p.31, Aug. **1992**, Beijing, China
- [7] Williams, R. M., Verhoeven, J. W., Chem. Phys. Letters, **1992**, 194, 446
- [8] Verhoeven, J. W., Scherer, T., Heymann, D., Recl. Trav. Phys. Bas., **1991**, 110, 349

PHOTO-INDUCED CHARGE TRANSFER PHENOMENA OF FULLERENES WITH STYRENE COPOLYMERS HAVING ELECTRON-DONATING CHROMOPHORE MOIETY AS A SIDECHAIN

YU Fengyin, ZHOU Xihuang, LI Fumian

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

ABSTRACT

Eventhough C_{60} does not display the fluorescence at room temperature, it can act as a quencher to the fluorescence of electron-donor such as dimethyltoluidine, N, N, N', N' - tetra methylbenzidine (TMB) and N, N, N', N' - tetramethylstilbene (TMStDA), etc.. In this article, the fluorescence quenching of two copolymers of styrene having electron-donating chromophore-moiety, i. e. poly(styrene-co-N' - vinylmethylene-N, N-dimethyl-1, 4-benzenediamine) and poly(styrene-co-N-dimethylaminophenyl maleimide) by C_{60} is reported. It was found that C_{60} could also act as a quencher to the fluorescence of these copolymers. Having no distinct curvatures in the Stern-Volmer plot indicated that there was no ground state charge transfer complex formed, and the photo-induced charge transfer was resulted between C_{60} and the electron-donating copolymer.

Key words Fullerenes, C_{60} , Charge transfer phenomena, Styrene copolymers having dimethylaminophenyl-moiety