

· 研究简报 ·

# 对-N, N-二甲氨基苯乙烯及其聚合物 与碳-60的电荷转移现象\*

邱 健 尹 芊 杨华铨 姚光庆 李福绵

(北京大学化学系 北京 100871)

**关键词** 电荷转移复合物, 对-N, N-二甲氨基苯乙烯, 碳-60, 荧光光谱

电荷转移现象是备受瞩目的一个研究领域, 诸如在电荷转移引发聚合、导电与超导材料、磁性材料、非线性光学材料等方面都有诱人的应用前景。目前, 将电荷转移复合物进行高分子化从而作为功能材料来使用也是一个研究热点, 在这方面, 我们已报道过两种侧链含有给电子基团的苯乙烯共聚物与碳笼烯在光诱导下的电荷转移现象<sup>[1]</sup>。由于 N, N-二甲氨基苯乙烯(DMAS)分子中既含有给电子基团, 又有可聚合的双键, 因此可以将给电子生色基团直接引入聚合物链中作为高分子电子给体。文献上关于 DMAS 及其聚合物与电子受体形成电荷转移复合物的研究报道较少, Klopffer 和 Willicks<sup>[2]</sup>通过紫外和近红外吸收光谱研究了 DMAS 成膜后与 TCNE、TCNQ 等形成复合物的情况, Iwai<sup>[3]</sup>等人将 DMAS 与带受电子基团的烯类单体共聚, 系统地探讨了分子内激基复合物的形成机理。本文通过 DMAS 及其聚合物的荧光行为研究了它们与小分子受电子体, 如含吸电子双键的烯类单体以及近来颇被瞩目的碳-60 等, 在光诱导下形成电荷转移复合物的能力, 并通过氧化-还原电势和荧光寿命的测定揭示了 DMAS 与其聚合物 P(DMAS) 荧光行为的区别主要来自于小分子与高分子在溶液中的形态因素:

## 1 DMAS 及其聚合物的合成

参照文献[4]以 Wittig 法合成了 DMAS, 即先制备了碘甲基三苯膦盐, 以二甲亚砜为溶剂, 在氢氧化钠作用下形成内鎓盐(ylid), 然后再与 4-N, N-二甲氨基苯甲醛反应得到 DMAS, 产率一般可达 60% 以上。

DMAS 为无色液体, b.p. 65—70 °C / 40 Pa,  $n_D^{20}=1.6135$ ,  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ ,  $\delta=2.91(6\text{H}, \text{s}, (\text{CH}_3)_2\text{N}-)$ ,  $5.01-5.53(2\text{H}, \text{d}, =\text{CH}_2)$ ,  $6.66-7.29(5\text{H}, \text{m}, -\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=)$ ;  $\text{IR}(\text{cm}^{-1})$ : 3083, 990, 887( $\text{C}=\text{C}$ ), 2887, 1444 ( $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 1552, 820( $\text{Ar}-$ ); 元素分析: 理论 C: 81.59%, H: 8.90%, N: 9.52%; 实验 C: 81.49%, H: 8.65%, N: 9.25%。

DMAS 的均聚物是以 AIBN 为引发剂, 甲苯为溶剂, 在 80 °C 通过封管聚合得到, 为白色粉末, 经元素分析、核磁、红外和凝胶渗透色谱检测证实为聚合物,  $\overline{M}_n=1.4 \times 10^4$ 。

## 2 DMAS 及其聚合物的荧光行为

荧光光谱是用日立 850 型荧光光谱仪在室温下测定, 入射和出射狭缝宽度均为 10nm。

\* 1994-08-25 收稿; 1995-11-07 修稿; 国家自然科学基金资助项目

所有用于光谱测定的溶剂都经检测无干扰杂质存在。样品测试前经高纯氩除氧。

图1是生色基浓度为  $5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  时 DMAS 与 P(DMAS) 在 1,2-二氯乙烷(DCE) 中的荧光发射光谱。可以看到, 在相同的生色基浓度下, 单体的荧光远远大于聚合物的荧光, 这种现象有悖于我们以前所报道的“荧光结构自猝灭现象”。出现这种区别的原因是由于 DMAS 分子结构中有给电子的二甲氨基, 但无吸电子的双键, 不具有形成“结构自猝灭”的先决条件, 反而由于双键与苯环形成共轭而加强了单体的荧光发射。另外, 聚合物的荧光强度还受到其分子链在溶液中形态的影响, 在不良溶剂中聚合物呈线团形态, 荧光发射基团的局部浓度增大, 产生局部的浓度自猝灭现象, 使得聚合物的荧光强度减小。

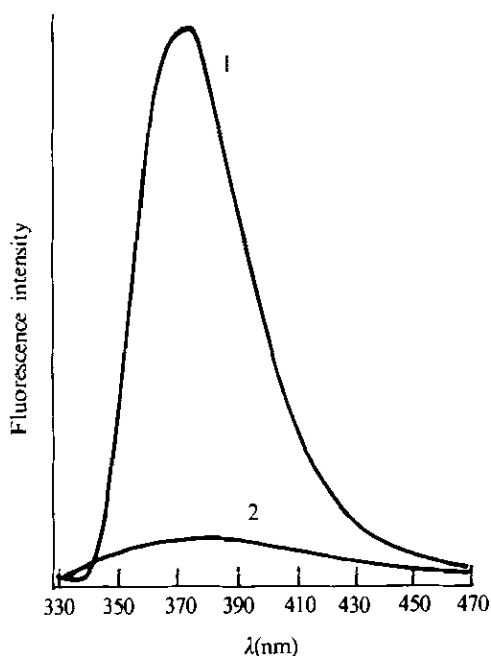


Fig.1 Fluorescence emission spectrum of DMAS and P(DMAS) in DCE  
1. DMAS 2. P(DMAS)

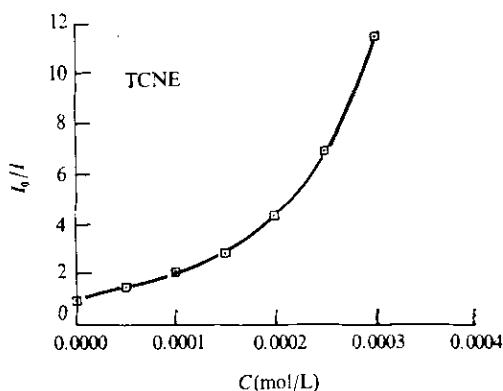


Fig.2 Stern-Volmer plot of DMAS quenched by TCNE

### 3 DMAS 及其聚合物与缺电子烯类单体形成电荷转移复合物

通过所记录到的一系列缺电子烯类单体, 即丙烯酸酯类如甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸甲酯(MA), 不饱和腈类如甲基丙烯腈(MAN)、丙烯腈(AN)、富马腈(FN)及四腈基乙烯(TCNE)等, 对 DMAS 和 P(DMAS) 的荧光猝灭现象, 发现所有这些受电子体都能和 DMAS、P(DMAS) 形成激基复合物, 其 Stern-Volmer 常数列于表 1, 其中 TCNE 对 DMAS 的 Stern-Volmer 图出现明显的向上偏离现象, 如图 2 所示, 说明它们之间不仅生成了激基复合物, 而且还生成了基态的复合物。用紫外光谱也证实了该基态复合物的形成, 其吸收峰位于 565 nm。

从表 1 可以看到, 随着猝灭剂的极性(以  $e$  值表示)增大, 吸电子能力增大, 其猝灭

Tab.1 The correlation between the Stern-Volmer constants and  
"e" value of different quenchers

| Quencher   |          | MMA  | MA   | MAN  | AN   | FN   | TCNE              |
|------------|----------|------|------|------|------|------|-------------------|
| e (eV)     |          | 0.40 | 0.64 | 0.68 | 1.23 | 2.73 | —                 |
| $K_q \tau$ | DMAS     | 55.0 | 56.5 | 19.6 | 21.4 | 128  | $1.2 \times 10^6$ |
|            | P (DMAS) | 6.25 | 16.4 | 6.89 | 8.29 | 23.3 | $7.4 \times 10^6$ |

能力也相对增大, 这是和它们形成激基复合物的能力相一致的. 此外, 猝灭剂对单体的猝灭能力比对聚合物的大, 即单体与受电子体形成激基复合物的能力比聚合物强. 为了阐明其原因, 我们测定了 DMAS 与 P(DMAS) 的氧化-还原电势. 所用仪器为装备有 1286 电化学接口的 Solartron 1250 频率响应分析仪, 采用三电极体系, 工作电极和对电极为铂电极, 参比电极为 Ag / AgCl 电极, 支持电解质为四乙基高氯酸铵的二氯甲烷饱和溶液. 实验表明, 单体和聚合物都只有一个位于 +0.75V 的氧化峰, 说明二者的给电子能力相差无几, 也就是说二者与受电子体形成复合物能力的差别是由于小分子与聚合物分子在溶液中的不同构象, 即聚合物链的缠绕线团结构所造成的. 在这种结构中, 给电子单元多数被包藏, 不易与小分子受电子体相互作用, 从而在表观上呈现出聚合物形成电荷转移复合物的能力降低.

#### 4 DMAS 及其聚合物与碳-60 形成电荷转移复合物

碳-60 具有 2.65eV 的电子亲和能, 作为受电子体对 DMAS 和 P(DMAS) 有较强的猝灭能力. 从它们的 Stern-Volmer 图(图 3—4)上看, 碳-60 猝灭 DMAS 是一条直线, 而猝灭 P(DMAS) 则是明显上弯的曲线. 由于计算所得的 Stern-Volmer 常数极大, 前者为  $9.0 \times 10^5 M^{-1}$ , 后者为  $1.0 \times 10^5 M^{-1}$ , 所以不能由此简单地判断猝灭过程的性质. 为此, 我们测定了碳-60 对 DMAS 和 P(DMAS) 两者猝灭过程中荧光寿命的变化. 我们采用的是相调制法, 所用仪器为 48000 多频荧光寿命仪. 在实验过程中发现, DMAS 只有一个荧光寿命, 为 3.2ns, 说明它的激发态是单指数衰减, 而 P(DMAS) 则有两个

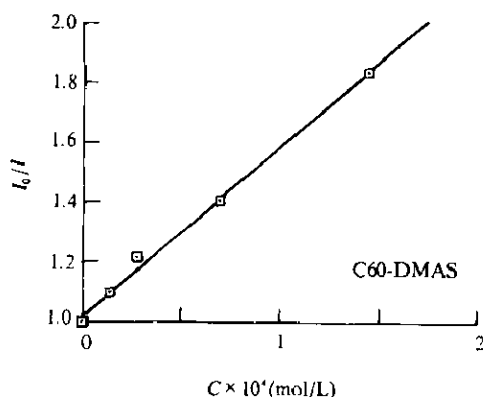


Fig.3 Stern-Volmer plot of DMAS  
quenched by  $C_{60}$

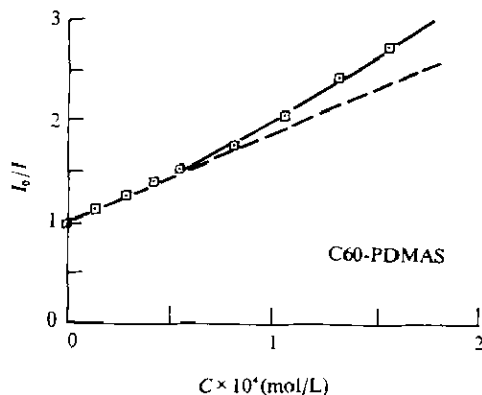


Fig.4 Stern-Volmer plot of P(DMAS)  
quenched by  $C_{60}$

荧光寿命, 15.3ns 和 1.3ns, 说明它的激发态是双指数衰减. 出现这种区别有多种可能的原因, 对聚合物而言, 一是其高度不对称结构造成分子旋转速率的各向异性; 二是生色基团被固定在聚合物链上使其运动受阻; 三是线团内外生色基团所处的微环境不同, 从而受到的溶剂效应也不相同. 所有这些导致聚合物衰减方式复杂的原因对单体都不存在, 因此 DMAS 只表现出简单的单指数衰减. 另一个重要的现象是加入猝灭剂后, P(DMAS) 的荧光寿命逐渐减小, 而 DMAS 的荧光寿命则几乎没有变化, 这就为判断猝灭过程的性质提供了有力的证据, 即碳-60 猝灭 DMAS 完全是静态猝灭, 而对 P(DMAS) 的猝灭过程则同时包括了静态与动态猝灭. 换言之, 碳-60 与 DMAS 只形成基态复合物, 与 P(DMAS) 既形成了基态复合物, 也形成了激基复合物.

有关 DMAS 及 P(DMAS) 与碳-60 形成电荷转移复合物的进一步研究, 如对碳-60 的非线性光学性质的影响, 还在进行之中.

### 参 考 文 献

- [1] 喻凤银, 周锡煌, 李福绵. 高分子学报, 1994, (5): 627
- [2] Klopffer W, Willicks W. *Makromol Chem*, 1968, (115): 156
- [3] Iwai K, Fukuo T. *J Polym Sci Chem Ed*, 1985, (23): 27
- [4] 郭荣昆, 袁惠良, 杨礼娴等. 感光科学与光化学, 1988, (2): 1

## CHARGE TRANSFER PHENOMENON BETWEEN $C_{60}$ AND PARA-N, N-DIMETHYLAMINOSTYRENE AND ITS POLYMER

QIU Jian, YIN Qian, YANG Huaquan, YAO Guangqing, LI Fumian

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing 100871)

**Abstract** P-N, N-Dimethylaminostyrene (DMAS) was synthesized through Wittig reaction and polymerized using AIBN as an initiator. The charge transfer complex formed between monomeric and polymeric DMAS with electron acceptors such as unsaturated nitriles and acrylates as well as  $C_{60}$  was verified by fluorescence method. A distinct curvature appearing in the Stern-Volmer plot of P (DMAS) quenched by  $C_{60}$  proved that the CTC was formed in the ground state. The measurement of oxidation-reduction potential and fluorescence behavior of monomeric and polymeric DMAS would contribute to the conformation of monomer and polymer in solution.

**Key words** Charge Transfer Complex, P-N, N-dimethylaminostyrene  $C_{60}$ , Fluorescence spectra