

• 研究简报 •

N-甲基-N-(2-甲基丙烯酰氧乙基)苯胺与其聚合物的荧光光谱*

陈 双 基

(北京大学分校化学系, 北京)

郭大捷 丘坤元 李福绵

(北京大学化学系, 北京)

关键词 N-甲基-N-(2-甲基丙烯酰氧乙基)苯胺、荧光光谱、结构自猝灭现象、丙烯腈、光聚合

我们曾报道过甲基丙烯酸-4-N, N-二甲氨基苄酯 (DMABMA)、N-(4-N'-二甲氨基苯基)代丙烯酰胺 (DAPMA)、8-丙烯酰氧喹啉 (AQ)、N-丙烯酰-N'-苯基哌嗪 (APP) 等在同一分子中含有缺电子双键和给电子发色基团的单体及它们的聚合物在溶液中的荧光行为^[1-6]。在相同的链节克分子浓度下, 这些单体的荧光强度比其聚合物的荧光强度低很多。我们将这种现象称为“结构自猝灭现象”。这种现象是由于共存在这类单体分子中的吸电子双键基团和给电子荧光基团在光照下于分子内或分子间产生激基复合物所致。随着聚合反应的进行, 单体双键逐渐减少, 可产生的激基复合物也就减少, 因而其荧光强度逐渐增加。本文所报道的 N-甲基-N-(2-甲基丙烯酰氧乙基)苯胺 (MEMA) 及其聚合物 (P(MEMA)) 荧光光谱的研究, 进一步验证了“结构自猝灭”对于这类单体的普适性。

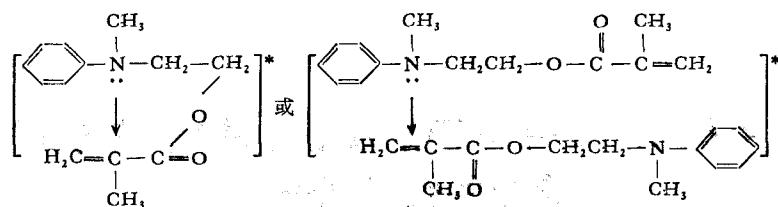
MEMA 是按 Hynkova 等^[7]人的方法合成, 沸点 143.0—144.0°C/1mmHg, $n_D^{25}=1.5427$ 。荧光光谱是用日立 M-850 荧光仪在室温下测定。入射及出射狭缝均为 10nm, 激发光波长为 280nm, 每次测定前通高纯氮排氧, 所用溶剂皆经荧光测定确认无荧光干扰存在。

1. N-甲基-N-(2-甲基丙烯酰氧乙基)苯胺的结构自猝灭现象

MEMA 聚合物的侧基二甲氨基苯胺残基是发色基团, 其荧光强度随浓度而有变化, 即其荧光强度在某一浓度范围内有自猝灭现象, 在 P(MEMA) 链节克分子浓度大于 $1.3 \times 10^{-3} \text{mol/l}$ 后, 随其浓度的增加, 其荧光强度急剧下降, 这和 MEMA、DMABMA 以及 N,N-二甲氨基苯胺 (DMT) 的浓度自猝灭现象相似。

在相同链节克分子浓度下, MEMA 和 P(MEMA) 的二氯乙烷溶液在 280nm 紫外光激发下均在 344nm 处出现荧光峰, 但二者强度相差甚远。例如链节克分子浓度为 $4.6 \times 10^{-4} \text{mol/l}$ 时, 聚合物荧光强度为单体荧光强度的 20 倍, 如图 1 所示。这与我们曾报道过的 DMABMA 等的情况完全相似^[1]。MEMA 溶液中 N, N-二甲氨基苯胺的给电子 N 原子与碳碳缺电子双键形成如下式所示的分子内或分子间的复合物。

* 1990年1月7日收到。



为了证明 MEMA 分子发色团的荧光为其自身的丙烯酰碳碳双键所猝灭, 我们观察了一系列缺电子双键的单体对 P(MEMA) 的荧光猝灭. 图 2 给出了不同浓度的丙烯腈猝灭 P(MEMA) 的荧光光谱, 可以看到, 随着丙烯腈浓度的增加, 其荧光强度在降低. 这种荧光猝灭也应受到双键缺电子程度的影响. 从图 3 可以看到, 对于氰基取代乙烯类, 随着 -CN 取代基数

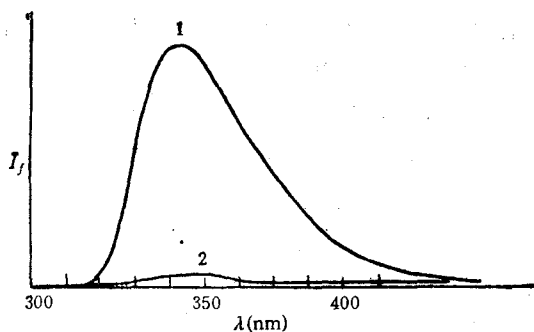


图 1 P(MEMA) 和 MEMA 的荧光发射光谱
链节克分子浓度: $4.6 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$; 溶剂: 二氯乙烷;
 $E_x = 280 \text{ nm}$

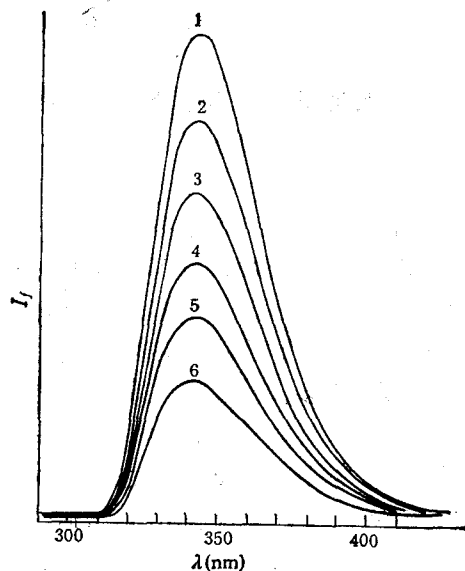


图 2 丙烯腈猝灭 P(MEMA) 的荧光光谱
溶剂: 二氯乙烷; 链节克分子浓度: $8.3 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$;
丙烯腈浓度 (mol/l): 1, 0; 2, 6.1×10^{-2} ; 3, 1.1×10^{-1} ; 4, 1.7×10^{-1} ; 5, 2.4×10^{-1} ; 6, 3.8×10^{-1}

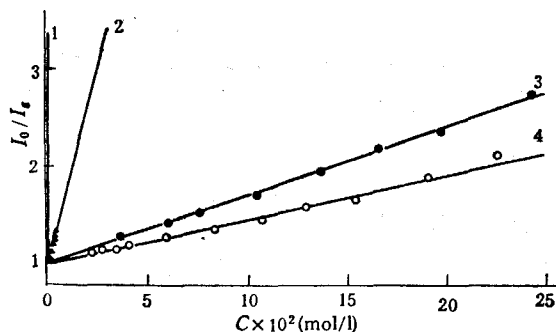


图 3 四氰基乙烯 (1)、反丁烯二腈 (2)、丙烯腈 (3) 和甲基丙烯腈 (4)
猝灭 P(MEMA) 溶液荧光的 Stern-Volmer 图
溶剂: 二氯乙烷; $E_x: 280 \text{ nm}$

目的增加, 其猝灭能力也在增加, 亦即随着单体极性增强而增强. 其猝灭能力的顺序是:

四 氰基乙烯 (TCN) > 反丁烯二腈 (FN) > 丙烯腈 (AN) > 甲基丙烯腈 (MAN)

FLUORESCENCE SPECTRA OF N-(2-METHACRYLOYLOXY-ETHYL)-N-METHYLANILINE AND ITS POLYMER

CHEN Shuangji

(Department of Chemistry, Branch Campus of Peking University)

GUO Dajie, QIU Kunyuan and LI Fumian

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing)

ABSTRACT

The fluorescence spectra of an acrylic monomer having electron-donating chromophore moiety, N-(2-methacryloyloxyethyl)-N-methylaniline (MEMA) and its polymer in solution are recorded. It is observed that the fluorescence intensity of MEMA monomer is dramatically weaker than that of its polymer in the same chromophore concentration. Due to the coexistence of both electron-donating chromophore moiety and electron-accepting carbon-carbon double bond in the same molecule, the exciplex formation would be suggested. The phenomena of fluorescence quenching of such monomers are termed "Structural Self-quenching Effect" differing from the concentration self-quenching effect which is caused by concentration factor. The Stern-Volmer constants of fluorescence-quenching of MEMA polymer by methacrylonitrile, acrylonitrile, fumaronitrile, tetracyanoethylene, methyl methacrylate and methyl acrylate are obtained. The correlation between "e" values of above acrylic monomers and Stern-Volmer constants are discussed.

Key words N-(2-Methacryloyloxyethyl)-N-methylaniline, Fluorescence spectra, Structural self-quenching effect, Acrylonitrile, photopolymerization