

· 研究简报 ·

C_{60} 与含烯丙基胺聚合物加成物的荧光行为*

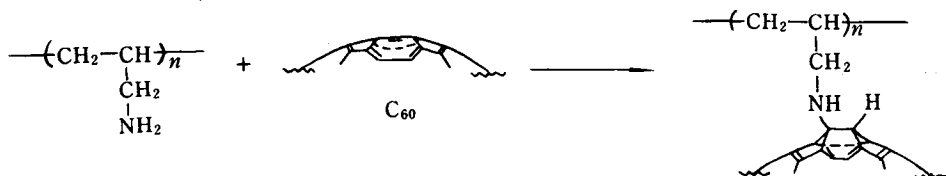
田慧洁 陈立桅 姚光庆 金朝霞 李福绵

(北京大学化学系 北京 100871)

关键词 脂肪胺, C_{60} , 聚烯丙基胺, 荧光

C_{60} 是一高度对称的笼状碳簇分子, 室温下难以观察到荧光现象^[1], 但我们发现它与聚烯丙基胺(PALA)及烯丙基胺与甲基丙烯酸 2-羟丙酯共聚物 P(ALA-co-HPMA) 的加成物在室温下经激发后有荧光发射. 聚烯丙基胺是脂肪族伯胺, 为了考察是否因 C_{60} 与脂肪胺的加成导致荧光发射, 我们还合成了小分子脂肪伯胺, 仲胺, 即正丁胺、十二胺、十八胺、二乙胺、二丁胺与 C_{60} 的加成产物并观测了它们的荧光性质.

C_{60} 是参考文献报道的方法合成的^[2], 其纯度为 99.9%. 烯丙基胺单体经盐酸处理成盐后由自由基引发聚合. C_{60} 与聚烯丙基胺或与其 HPMA 共聚物在水溶液中室温搅拌反应 30h 后, 离心分离, 除去未反应的 C_{60} 沉淀, 所得溶液(PALA- C_{60} /H₂O, P(ALA-co-HPMA)- C_{60} /H₂O)用于荧光发射光谱的测试. 荧光光谱是用日立 850 型荧光光谱仪在室温下测定的. 入射及出射狭缝均为 10 nm, 所用溶剂水、二氯乙烷、三氯甲烷等均经确定无荧光干扰. PALA- C_{60} 的可能结构如下:



烯丙基胺聚合物, 其与 HPMA 的共聚物, 及 C_{60} 在我们的实验条件下未观测到荧光, 但它们的加成物则观测到荧光发射. PALA- C_{60} 的荧光发射谱如图 1(a) 和 (b) 所示. 由图可见, 当激发波 λ_{ex} 为 250 nm 和 528 nm 时, 分别在发射波长 λ_{em} 为 386 nm 和 683 nm 处有荧光峰出现, 这可能与 C_{60} 同聚合物的胺基发生加成反应后使 C_{60} 失去结构对称以及引入了烷胺基有关. 为了证实该荧光是由于 C_{60} 与烷胺基加成所致, 我们进而研究了 C_{60} 与一系列小分子胺加成物的荧光行为.

在 100 ml 的圆底烧瓶中加入 30 mg C_{60} , 分别加入 20 ml 正丁胺、十二胺、十八胺、二乙胺、二丁胺, 于 30—50 °C 下恒温搅拌 30h, 产物在甲醇中沉淀^[3], 真空干燥, 得 $C_{60}-(NH-C_4)_n$, $C_{60}-(NH-C_{12})_n$, $C_{60}-(NH-C_{18})_n$, $C_{60}-[N-(C_2)_2]_n$, $C_{60}-[N-(C_4)_2]_n$ 等加成产物, 元素分析测试这五种产物的含氮量依次分别为: 8.00 %, 5.35 %, 3.52 %, 3.23 % 及 3.14 %, 其加成配位数 n 值分别为: 8、7、6、2 和 2.

* 1994-07-12 收稿; 国家自然科学基金和北京市自然科学基金资助

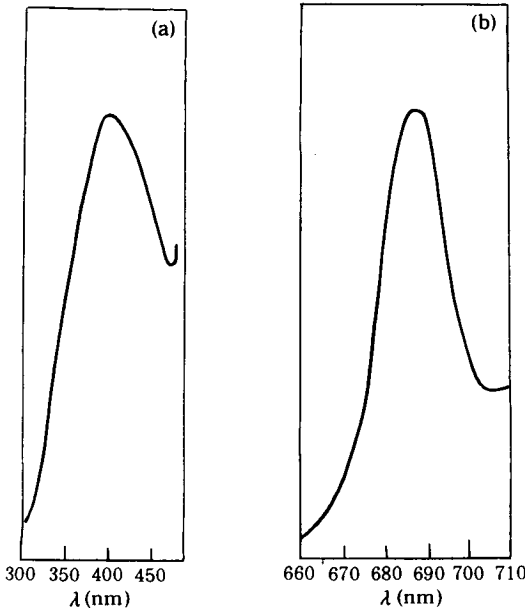


Fig.1 Fluorescence Emission Spectra of PALA- C_{60} in H_2O

(a) $\lambda_{ex} = 250nm$, $\lambda_{em} = 386nm$; (b) $\lambda_{ex} = 528nm$, $\lambda_{em} = 683nm$

1 荧光发射光谱和浓度自猝灭现象

上述七种 C_{60} 修饰物的荧光激发波长及荧光发射波长见表 1 所示，实验表明， C_{60} 修饰物的荧光发射有浓度自猝灭现象，其浓度自猝灭的最高浓度 C_{max} 亦列于表1.

Tab.1 Fluorescence emission spectra of C_{60} -amines

	$C_{60}(NH_2C_4)_3$	$C_{60}(NH_2C_{12})_7$	$C_{60}(NH_2C_{18})_8$	$C_{60}[NH(C_2)_2]_2$	$C_{60}[NH(C_4)_2]_2$	C_{60} -PALA	C_{60} -P(ALA-co-HPMA)
λ_{ex} (nm)	350	350	350	310	310	528	350
λ_{em} (nm)	569	537	607	400	398	682	443
C_{max} (10^{-4} mol /l)	1.83	3.13	4.51	0.63	1.10	0.10	0.13

2 荧光寿命

用美国 SLM 仪器公司 48000 型多频荧光寿命仪测定 C_{60} 修饰物的荧光寿命，频率范围 20 ~ 95 MHz，结果表明产物的荧光发射均呈双指数衰减，长寿命 τ_1 及其比例分数 F_1 ，短寿命 τ_2 及其比例分数 F_2 分别如表 2 所示.

Tab.2 Fluorescence life-time of C_{60} -amines

	$C_{60}(NH_2C_4)_3$	$C_{60}(NH_2C_{12})_7$	$C_{60}(NH_2C_{18})_8$	$C_{60}[NH(C_2)_2]_2$	$C_{60}[NH(C_4)_2]_2$	C_{60} PALA
F_1	0.3640	0.4140	0.5131	0.5846	0.1864	0.3420
τ_1 (ns)	8.748	6.018	3.758	5.729	4.487	21.53
F_2	0.6360	0.5860	0.4869	0.4154	0.8136	0.6580
τ_2 (ns)	0.958	0.923	0.534	0.280	0.143	0.287
$\langle \tau \rangle$ (ns)	3.79	3.03	2.19	3.47	0.95	7.55

3 TCNQ 的荧光猝灭效应

用 TCNQ 溶液(溶剂：二氯乙烷)对小分子胺与 C₆₀ 的加成产物进行荧光猝灭，Stern-Volmer 曲线如图 2 和图 3 所示，猝灭常数 $K_q\tau$ 列于表 3。

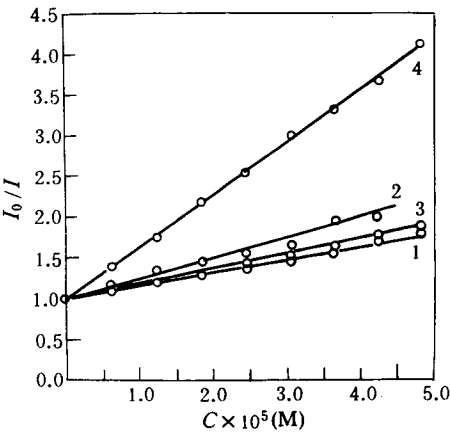


Fig.2 Stern-volmer plots of samples
Quenched by TCNQ in CHCl₃

1-C₆₀-Butylamine; 2-C₆₀-Dodecylamine;
3-C₆₀-Octadecylamine; 4-C₆₀-Dibutylamine

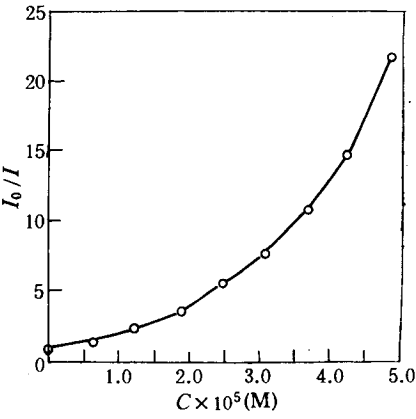


Fig.3 Stern-volmer plot of C₆₀-diethylamine
quenched by TCNQ in CHCl₂CH₃

Tab.3 Stern-volmer constants for fluorescence of C₆₀-amines Quenched by TCNQ

	C ₆₀ (NH ₂ C ₄) ₈	C ₆₀ (NH ₂ C ₁₂) ₇	C ₆₀ (NH ₂ C ₁₈) ₆	C ₆₀ [NH(C ₂) ₂] ₂	C ₆₀ [NH(C ₄) ₂] ₂
$K_q\tau$ (l/mol)	1.65×10^4	1.18×10^4	1.85×10^4	1.3×10^3	6.47×10^4

除 C₆₀ 与二乙胺加成产物的 Stern-Volmer 曲线向上偏离外，其余产物均呈直线。TCNQ 的荧光猝灭现象表明，C₆₀ 与小分子胺加成产物可以作为电子给体，因而能与作为电子受体的 TCNQ 形成激基复合物，从而导致荧光猝灭现象。

参 考 文 献

[1] Yu F Y, Zhou X H, Li F M. Preprints, China-U. S. Bilateral Workshop of Photoinduced Charge Transfer and Related Phenomena, Beijing, 1992, 31

[2] (a) W Kratschmer, L D Lamb, K Fostiropoulos, *et al. Nature*, 1990, **354**: 347;
(b) W Kratschmer, K Fostiropoulos, D R Huffman, *Chem Phys Lett*, 1990, **167**: 170

[3] Wudl F, Hirsch A, Khemani K C, *et al. Fullerenes, Synthesis, properties and Chemistry of Large Carbon Clusters*; Edited by Hammond G S, Kucle V J. ACS Symposium Series 481, Washington DC: *Am. Chem. Soc.*, 1992, 161

FLUORESCENCE BEHAVIOR OF POLYALLYLAMINE- C_{60} ADDUCT

TIAN Huijie, CHEN Liwei, YAO Guangqing, JIN Zhaoxia, LI Fumian

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

Abstract It has been recorded that the adduct of C_{60} with polyallylamine displayed the fluorescence emission at 386 nm and 683 nm with the exciting wavelength at 250 nm and 528 nm, respectively, at room temperature. C_{60} does not possess the fluorescence emission. Considering polyallylamine is an aliphatic primary amine, it adds easily to C_{60} via a single electron transfer process. The adduct of C_{60} with polyallylamine would lose the spherical symmetry of C_{60} and lead to the exhibition of fluorescence. In order to clarify this, we prepared additive products of C_{60} with low molecular weight amines including primary and secondary amines such as butylamine, dodecylamine, octadecylamine, diethylamine and dibutylamine. The fluorescence emissions are recorded as expected. The concentrational self-quenching effect, the fluorescence life-time and the fluorescence quenching by TCNQ are also undertaken.

Key words C_{60} -aliphatic amine adduct, C_{60} -polyallylamine. adduct, Fluorescence behavior