

· 研究简报 ·

含生色基团烯类单体及其聚合物——N-丙烯酰基吩噻嗪及其聚合物的合成和其荧光性质*

于淑艳 姚光庆 李福绵

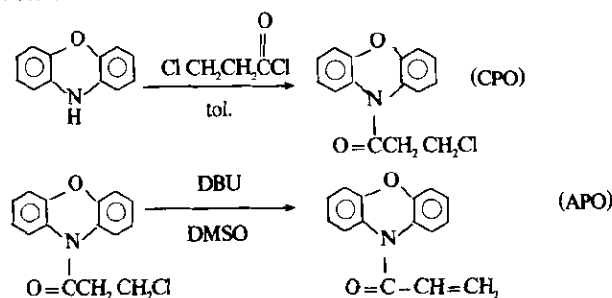
(北京大学化学系 北京 100871)

关键词 N-丙烯酰基吩噻嗪, 紫外-可见光谱, 荧光光谱, “结构自猝灭”效应, Stern-Volmer 常数, 荧光寿命

我们曾报道过含芳杂环的丙烯酰类功能性单体及其聚合物的荧光行为, 我们以往的工作多集中在以 N 原子做贡献的给电子生色基团和丙烯酰双键共存的单体及其聚合物的光化学性质^[1-4], 即 8-丙烯酰氧喹啉(AQ), N-丙烯酰-N'-苯基哌嗪(APP)和 N-甲基丙烯酰-N'嘧啶基哌嗪(MPMP)等, 其后, 我们合成了含 S 原子生色基的丙烯酰类单体及其聚合物, 即 N-丙烯酰-2-氯吩噻嗪(ACPT)和 N-丙烯酰-2-乙酰基吩噻嗪(AAPT)^[5], 以观察 S 原子在这类单体中的给电子作用. 这些单体中同时含有给电子的生色基团和缺电子的双键, 因而表现出明显的荧光“结构自猝灭”现象, 并且其聚合物的荧光能被其它缺电子烯类单体, 如四氰乙烯(TCNE), 丙烯酸甲酯(MA)等所猝灭. 为了进一步研究这类功能性化合物的光化学性质, 我们合成了 N-丙烯酰基吩噻嗪(APO), 将吩噻嗪中的 S 原子以 O 原子代替, 以观察 APO 及其聚合物 P(APO)的光化学行为, 并就其荧光光谱加以讨论.

1 APO 的合成与表征

APO 是参考文献[6, 7]合成的, 反应分两步进行, 即由 β -氯代丙酰氯与吩噻嗪反应生成 N-(β -氯代丙酰基)吩噻嗪(CPO), 然后在 1, 8-二氮杂双环[5.4.0]十一烯-7(DBU)的作用下, 得到 APO. 反应式如下:



在装有搅拌器、回流冷凝管的 50ml 三口瓶中, 加入 0.92g (5.0 mmol) 吩噻嗪和 15 ml

用 Na 干燥过的甲苯溶液, 10 min 内滴加 0.96 ml (10.0 mmol) β -氯代丙酰氯与 2.0 ml 甲苯的混合物, 油浴加热, 反应混合物回流 23 h, 冷却, 用回旋蒸发器除去溶剂, 固体残留物用甲醇重结晶, 得 CPO 晶体 1.11 g (产率 81.0%). m. p. 126—8 °C.

将 1.11 g (4.05 mmol) CPO 和 0.61 ml (4.05 mmol) DBU 溶于 6 ml DMSO 中, 加热至 80—90 °C 搅拌 2 h, 将反应混合物冷却后, 倒入 10 ml 冰水中, 得淡棕色固体粉末, 以石油醚 (60—90 °C) 为溶剂重结晶两次, 得 0.54 g APO 黄色晶体, 产率 56.3%, m. p. 110—111 °C.

对 APO 单体表征如下:

$^1\text{H-NMR}$: δ 5.77—5.80 (1H), δ 6.53—6.67 (2H), δ 7.11—7.60 (8H)

IR: 753, 767, 785, 960, 1621, 1667

MS: m/e : 237 (分子离子峰), 182, 55 等碎片峰 (EI)

元素分析: C: 75.74% (75.85%*), H: 4.55% (4.67%*), N: 5.67% (5.90%*),
括号中为计算值.

以上结果表明, APO 为预期的结构.

2 APO 的聚合

称取 0.22 g APO, 溶于 2.2 ml 甲苯中, 加入 1.1 mg AIBN 为引发剂, 在氮气—真空系统中封管, 80 °C 下聚合 48 h, 冷却, 将聚合物溶液倒入无水甲醇中, 有白色絮状聚合物析出, 离心分离, 用甲醇反复洗涤 (单体因溶于甲醇而易被除去), 真空干燥后称重, 得聚合物粉末 0.045 g, 转化率为 21%.

3 单体与聚合物紫外—可见光谱的比较

我们以 Shimadzu UV-250 在室温下测定了单体及其聚合物的 UV-Vis 光谱, Fig. 1 为相同生色基浓度的 APO 和 P (APO) 在 1, 2-二氯乙烷 (DCE) 中的紫外—可见光谱. 可以看出, P (APO) 较 APO 的吸收峰位置略有蓝移, 从 Table 1 也可以看出在相同波长处 APO 的摩尔吸光系数较大, 这些结果与聚合物中双键的消失是一致的.

Tab.1 λ max (nm) and extinction coefficient (ϵ , $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$) of APO and P (APO)

	λ_1	ϵ_1	λ_2	ϵ_2
APO	297	8.7×10^3	228	1.9×10^4
P (APO)	289	5.0×10^3	228	1.5×10^4

4 单体和聚合物的荧光行为

荧光光谱是用 Hitachi M-850 荧光仪在室温下测定, 入射及出射狭缝均为 10 nm, 所用溶剂为 1, 2-二氯乙烷 (A. R.), 经检验在测定范围内无荧光干扰. APO 单体及聚合物皆为含 N, O 原子的芳杂环结构, 在 UV-Vis 光激发下能发射荧光, 其荧光发射光谱如图 2 所示. 单体表现出明显的“结构自猝灭”现象以及聚合物荧光发射峰位置的蓝移^[5].

单体分子中既存在缺电子的双键, 吩噻嗪又有给电子的 O 原子, 从而可以形成分子内或分

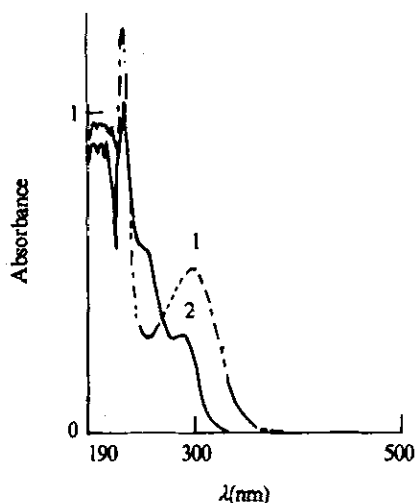


Fig.1 UV-Vis spectrum of APO and P(APO) in DCE conc.: 6.0×10^{-5} mol/l

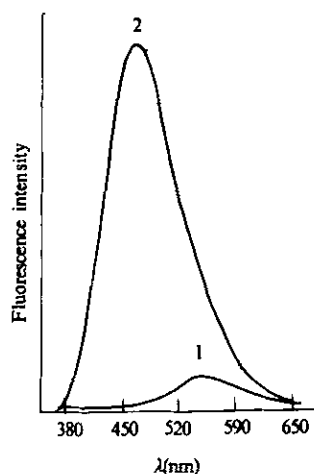


Fig.2 Fluorescence emission spectrum of APO and P(APO) in 1, 2-dichloroethane Conc. 4.2×10^{-3} mol/l
 $\lambda_{ex} = 367$ nm 1. APO; 2. P(APO)

子间的激基复合物, 从而使得芳杂环所发射的荧光被自身分子的双键所猝灭; 而在聚合物中, 由于双键的消失, 芳杂环所发射的荧光得以保持其较高的强度, 于是就表现出聚合物的荧光远远强于单体荧光的现象. 我们称之为“结构自猝灭”现象^[8,9]. 同时, 可能由于聚合物激发单线态的能级略高于小分子, 其荧光发射峰位置较单体有所蓝移, 这证明了生色基团中的 O 原子所起的作用与以往报道的 N, S 等原子基本相同.

5 不同猝灭剂对 P(APO) 荧光的猝灭

为确认单体的荧光猝灭是由缺电子双键引起, 我们在聚合物溶液中加入含缺电子双键的猝灭剂, 如丙烯腈(AN), 四氰基乙烯(TCNE), 甲基丙烯酸甲酯(MMA)和丙烯酸甲酯(MA). Fig.3 和 Fig.4 分别为 P(APO) 的荧光被 TCNE 和 MA 猝灭的情况. 其中 P(APO) 的浓度均为 1.05×10^{-2} M. 可以看到, 随着这些电子受体的加入, 聚合物的荧光强度均呈稳定下降, 从它们各自的 Stern-Volmer 图 (Fig.5, Fig.6) 可以看到, 除 TCNE 外都是直线, 从这些直线的斜率可以求出各猝灭剂的猝灭常数 K_q , τ_0 , 列于表 2. TCNE 对聚合物的 Stern-Volmer 图是向上偏离的曲线, 说明它和聚合物之间不但形成了激基复合物, 而且还有基态复合物(CTC)的生成, 一般地讲, 其动态猝灭常数可由曲线初始部分的斜率表示.

Tab.2 The Correlation of “e” value of quenchers and Stern-Volmer constants for P(APO)

Quenchers	TCNE	AN	MA	MMA
“e” value	/	1.20	0.60	0.40
$K_q \cdot \tau_0$ (mol ⁻¹ · s)	135.5	1.27	2.84	1.24

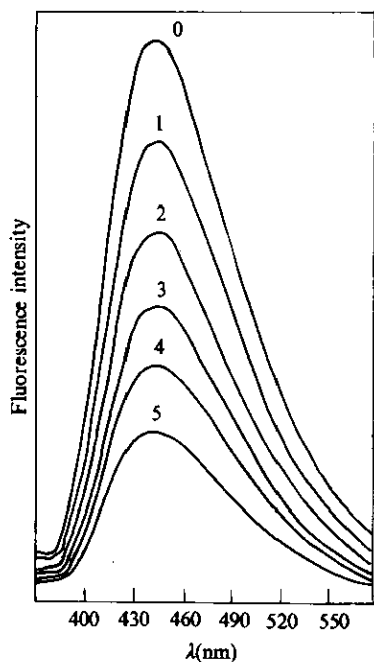


Fig.3 Fluorescence spectrum of P(APO)
quenched by TCNE in DCE
conc. of TCNE ($\times 10^{-2}$ mol/l)
(0) 0; (1) 2.03;
(2) 3.57; (3) 4.91;
(4) 5.86; (5) 6.76

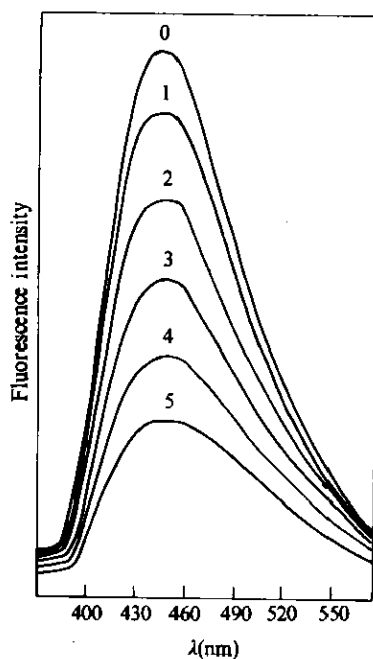


Fig.4 Fluorescence spectrum of P(APO)
quenched by MA in DCE
conc. of MA (mol/l)
(0) 0; (1) 0.041;
(2) 0.133; (3) 0.253;
(4) 0.434; (5) 0.601

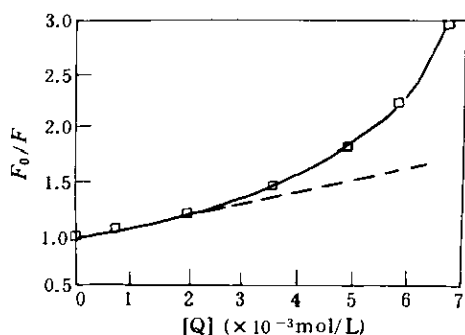


Fig.5 Stern-Volmer plot for the fluorescence
quenching of P(APO) solution by TCNE

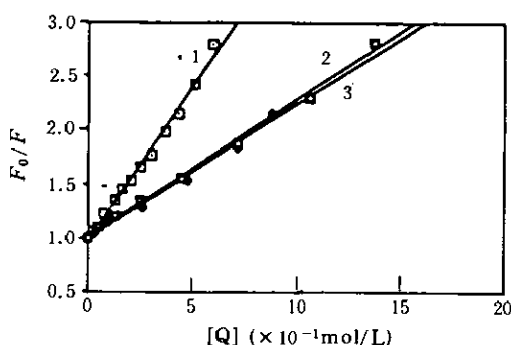


Fig.6 Stern-Volmer plot for the fluorescence
quenching of P(APO) solution by different quenchers
1. MA; 2. AN; 3. MMA

可见, 随着猝灭剂缺电子程度的增大, 和给电子基团形成激基复合物的倾向越大,

VINYL MONOMERS BEARING CHROMOPHORE MOIETIES AND THEIR POLYMERS — SYNTHESIS AND FLUORESCENCE BEHAVIOUR OF ACRYLIC MONOMER HAVING PHENOXAZINYL- MOIETY AND ITS POLYMER

YU Shuyan, YAO Guangqing, LI Fumian

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

Abstract A novel acrylic monomer having phenoxazinyl-moiety, N-acrylyl-phenoxazine (APO) was synthesized and its polymer P (APO) was obtained by free radical polymerization. The UV-Vis spectrum of P (APO) was different from that of APO due to the disappearing of the double bond. It was also observed that the fluorescence intensity of the monomer was much lower than that of its polymer. This was termed as "structural self-quenching effect" as we have reported previously. The fluorescence of the polymer could be quenched by electron-deficient quenchers and the Stern-Volmer constants of these quenchers were obtained. Furthermore, the two fluorescence lifetimes of P(APO) indicated the complicated state of the chromophores on the polymer chains.

Key words N-Acrylylphenoxazine, UV-Vis spectrum, Fluorescence spectrum, Structural self-quenching effect, Stern-Volmer constant, Fluorescence lifetime