

## · 研究简报 ·

## N-(2-乙烯氧乙基)-1,8-萘二甲酰亚胺聚合物 与共聚物的荧光行为\*

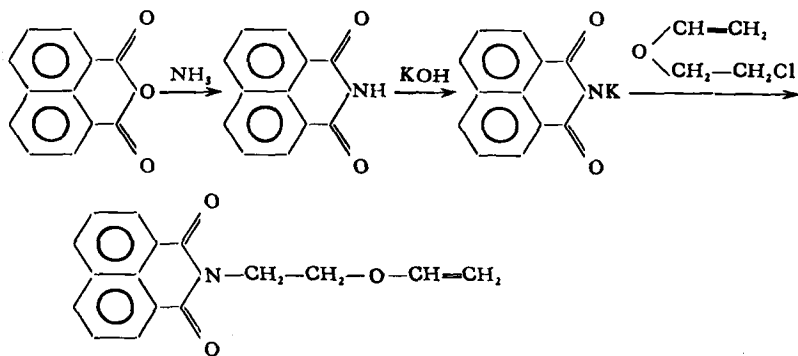
蔡辉 李福绵

(北京大学化学系,北京,邮政编码: 100871)

**关键词** N-(2-乙烯氧乙基)-1,8-萘二甲酰亚胺、荧光光谱、荧光猝灭、荧光结构自猝灭效应

我们曾报道过一系列含有给电子生色基团的丙烯酸类单体如甲基丙烯酸二甲氨基苄酯、N-(N',N'-二甲氨基苄基)丙烯酸胺类、8-丙烯酰氧喹啉类、N-丙烯酰-N'-苄基哌啶类、N-丙烯酰-N'-吡啶哌啶类、N-甲基丙烯酰氧乙基-N-甲基代苯胺等的合成、聚合、引发行以及它们的聚合物的荧光行为<sup>[1,2,3]</sup>。这些单体结构的共同点在于其双键为缺电子性而生色基团为给电子性,因而在荧光行为上,由于生成激基复合物或电荷转移而发生荧光猝灭。在相同生色基团浓度下,单体荧光强度大大低于其相应的聚合物。我们将这种猝灭现象称为“结构自猝灭效应”以区别于因浓度增大而导致的浓度自猝灭效应。本文主要报道一具有与上述相反电子结构的新型烯类单体 N-(2-乙烯氧乙基)-1,8-萘二甲酰亚胺 (VOENI) 的合成、聚合及其荧光行为。

VOENI 是由 1,8-萘二甲酸酐与过量氨反应得到 1,8-萘二酰亚胺,再由其钾盐与 2-氯乙基乙烯基醚经 Gabriel 反应而得如下<sup>[4,5]</sup>:



经元素分析、质谱、红外、核磁表征,确证为所预期的结构。VOENI 为熔点 135—136℃ 的淡黄色针状结晶,易溶于氯仿、丙酮、N,N-二甲基甲酰胺等常用溶剂。

VOENI 为乙烯基醚类单体,双键富电子,易于进行正离子聚合。VOENI 的二氯甲烷溶液在排氧 20 分钟后经三氟化硼-乙醚引发,能在  $-10^\circ\text{C}$  的冰盐浴中迅速聚合。产生的白色聚合物沉淀不溶于通常的有机溶剂,仅微溶于甲基吡咯烷酮,因而难于表征,其红

\* 1992 年 3 月 7 日收到

外光谱与 VOENI 相比,表现出饱和醚类的碳氧特征吸收,即位于  $1100\text{cm}^{-1}$  的宽而强的吸收峰。而单体则由于受乙烯基碳碳双键的影响,其碳氧伸缩振动位于  $1200\text{cm}^{-1}$  处。

VOENI 与含缺电子双键的单体如马来酸酐等在自由基引发剂下很容易发生交替共聚,共聚物较易溶于 N, N-二甲基甲酰胺、二甲亚砜等。在共聚物的红外光谱中,除单体  $1200\text{cm}^{-1}$  处的吸收移至  $1100\text{cm}^{-1}$  处外,尚可见到  $1770\text{cm}^{-1}$ ,  $1850\text{cm}^{-1}$  处马来酸酐羰基的特征振动以及  $920\text{cm}^{-1}$  处马来酸酐的碳氧伸缩振动,证实为共聚物结构。

VOENI 是在同一分子内含有缺电子生色基团和富电子双键的单体,其电子状态恰和我们以往所报道的一系列含有给电子生色基团的丙烯酰胺类单体相反。

为了研究这类电子结构的单体是否亦具有以往我们所提出的结构自猝灭现象,我们观察了 VOENI 及其共聚物在相同生色基团浓度下的荧光行为。

图 1 为 VOENI 及其共聚物的 DMF 溶液的荧光发射光谱。

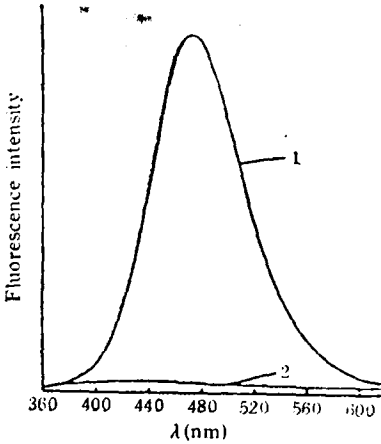
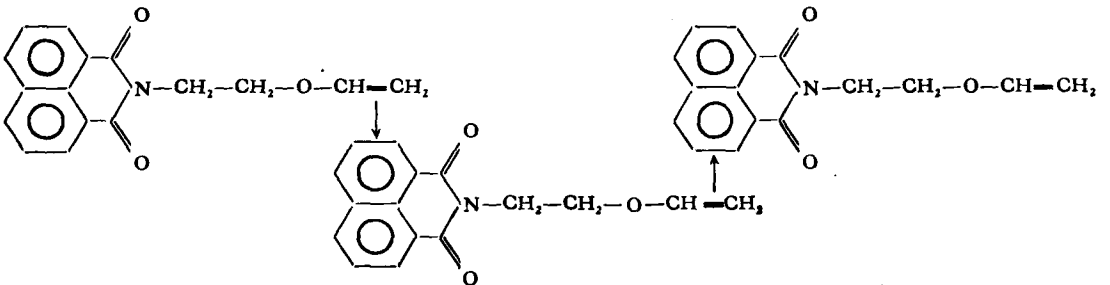


Fig. 1 Fluorescence emission spectra of VOENI and P(VOENI-MAn)

1-P(VOENI-MAn)  
2-VOEI Monomer

从图 1 中我们可以看到 VOENI 的荧光强度尚不及其共聚物的十分之一。这正如我们所预期的那样,单体在紫外光照射下可以形成激基复合物而发生荧光猝灭现象,而其共聚物则由于给电子性双键的消失而不能形成这种激基复合物,其生色基团的荧光发射强度不受影响。换言之,单体生色基团的荧光强度为单体分子的乙烯基醚给电子双键所猝灭,这种猝灭现象是单体分子内部结构引起的,也属于“结构自猝灭”。示意如下:



为了进一步证明给电子性双键导致了缺电子性生色基团的荧光猝灭,我们在共聚物溶液中分别加入乙烯基乙醚、苯乙烯等含给电子双键的小分子化合物,如图 2、3 所示:

可以看到随着二者的加入,共聚物的荧光强度逐渐减弱,亦即发生了荧光猝灭,它们的 Stern-Volmer 猝灭常数分别为  $0.57\text{L/mol}$  和  $0.60\text{L/mol}$ 。而作为乙烯基乙醚模型化合物的乙醚却没有导致共聚物的荧光猝灭。我们还加入了给电子性更强的化合物如 N, N-

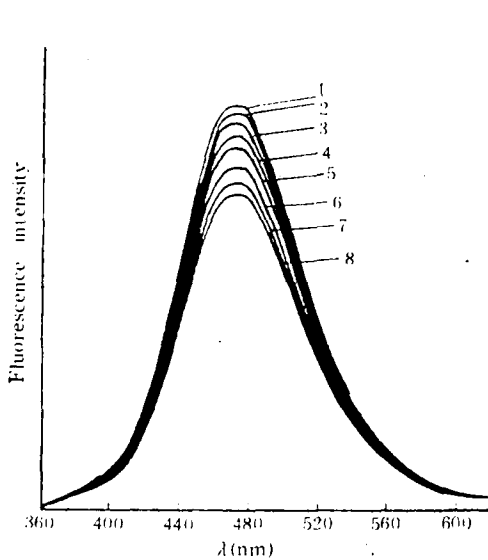


Fig. 2 Fluorescence spectra of P(VOENI-MAN) in the presence of EVE ( $\times 10^{-4}M$ )

1: 0; 2: 0.25; 3: 0.5; 4: 0.75; 5: 1.0;  
6: 1.25; 7: 1.50; 8: 1.75

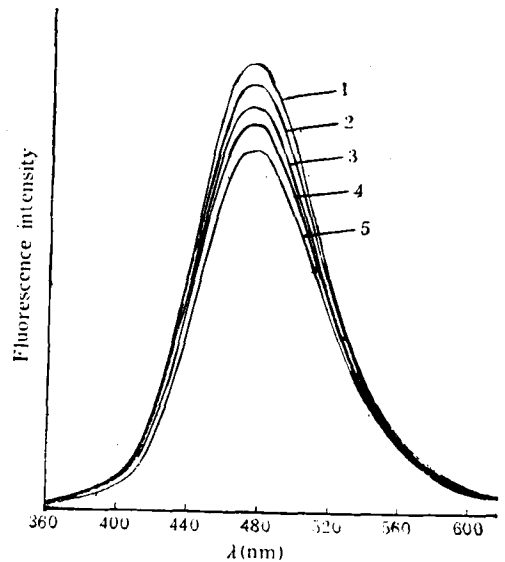


Fig. 3 Fluorescence spectra of P(VOENI-MAN) in the presence of styrene ( $\times 10^{-4}m$ )

1: 0; 2: 0.028; 3: 0.056; 4: 0.084; 5: 0.112

二甲基苯胺、N,N-二甲基对甲苯胺,亦观察到显著的荧光猝灭现象,从而证明了给电子性基团是产生猝灭的原因。详细研究正在进行之中。

### 参 考 文 献

- [1] Wu S. K., Li F. M., in "New Trends in Photochemistry of Polymers", Elsevier, 1985, p85
- [2] Li F. M., Cai H., *Polymer Preprints*, 32(1), 1991, 136
- [3] Li F. M., *Polymer Preprints*, Japan, (Eng. Ed.) 1991, 40(2), E1706
- [4] Sakurai, B., *Bl. Chem. Soc., Japan* 1939, 14, 173.
- [5] Noyes, W. A., Porter, P. K., *Org. Syn.*, 1941, 1, 457

## SYNTHESIS, POLYMERIZATION AND FLUORESCENCE BEHAVIOR OF N-(2-VINYLOXYETHYL)-1,8- NAPHTHALIMIDE AND ITS POLYMER

CAI Hui, LI Fumian

(Department of Chemistry, Peking University Beijing Post code: 100871)

### ABSTRACT

A novel functional monomer N-(2-Vinyloxyethyl)naphthalimide(VOENI) was synthesized and the photochemical behavior of its polymer was studied. With the electron-donating vinyloxyethyl group and the electron-accepting naphthalyl chromophore moiety coexisting in the same molecule, VOENI would form exciplex intermolecularly upon UV-irradiation and showed much lower fluorescence emission intensity compared with its polymer. Such a phenomenon was also termed as "Structural Self-Quenching Effect" similar to what had been reported previously in those structurally reversed cases of acrylic monomers bearing both electron-donating chromophore moiety and electron-accepting double bond in one molecule.

**Key words** N-(2-Vinyloxyethyl)-1,8-naphthalimide, Fluorescence emission spectrum, Fluorescence quenching, Structural Self-Quenching Effect