

二烷基氨基香豆素在烯烃和聚合物 中的荧光行为*

何宜 梁兆熙 张卫红
(高分子研究所) (测试中心)

摘 要

7-二乙氨基-4-甲基香豆素(DAMC)在液态烯烃和固态聚合物介质中的激发(吸收)波长和发射波长随介质的极性增大而红移。DAMC在聚合物介质中荧光量子产率和荧光寿命决定于介质的极性,辐射失活速率常数与非辐射失活速率常数也与此相关。处在单线激发态的DAMC与活泼烯烃会发生化学反应。据此说明DAMC的单线激发态构型为扭动两性离子是合理的。

关键词 7-二乙氨基-4-甲基香豆素, 荧光量子产率, 荧光寿命, 失活速率常数

7-二乙氨基-4-甲基香豆素(DAMC)是紫外激光染料^[1],在不同溶剂中其荧光性质已有报导^[2,3]。本文研究了DAMC在液态烯烃和固态聚合物介质的光物理化学行为,阐明DAMC的激发单线态为扭动分子内电荷转移态(twisted intramolecular charge transfer, TICT)——扭动两性离子构型^[2]的合理性。同时,当选择适当的聚合物与DAMC配合可以制备荧光塑料,也可望制备固相激光染料。

1 实验部分

1.1 试剂

苯乙烯(St)、甲基丙烯酸甲酯(MMA),化学纯,用常规方法纯化。 α -萘烯(Pin),化学纯,蒸馏纯化。三氯乙烯(TCE),化学纯。乙酸乙酯(EtOAc),分析纯。DAMC, Aldrich Chem. Co.(英国)。

1.2 树脂

聚苯乙烯(PS), Asahi Chem. Ind. Co.(日本)。聚丙烯(PP),巴西。聚氯乙烯(PVC), II型,广州化工厂。

1.3 树脂成型

每种树脂分别加入DAMC,混和均匀。PS和PP按常规注塑, PVC按常规压塑。

1.4 聚合

MMA加入0.1%偶氮二异丁腈和定量DAMC, $60 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 聚合36小时。

本文1988年10月14日收到

* 中山大学科研基金资助项目, 1987届毕业生章建东参加部份工作

1.5 荧光量子产率 (ϕ_f) 测定

按文献[4]。

1.6 光谱测定

荧光光谱用850型日立荧光分光光度计(日本)。紫外光谱用岛津UV240型紫外-可见分光光度计(日本)。

1.7 荧光寿命 (τ) 测定

以锁模YAG激光器的三倍频光激发样品, C1370-01型条纹照相机(日本)记录荧光衰减曲线。

2 结果与讨论

2.1 DAMC在不同相态介质中的光物理性质

在液态烯烃和固态聚合物介质中, 介质的极性对DAMC光物理性质的影响服从一般溶剂的规律。介质极性增大, DAMC吸收波长 (λ_{max}) 或激发波长 (λ_{ex}) 向长波方向移动(表1), 即介质的极性增加有利于DAMC分子内电子给体 R_2N- 和电子受体 $>C=O$ 之间的电荷转移, 从而降低DAMC离子化的能量, 表现为 λ_{max} 或 λ_{ex} 红移。发射波长 (λ_{em}) 也相应红移。

在聚合物介质中, DAMC的 ϕ_f 随聚合物极性增高而降低, τ 则相反。辐射失活速率 (k_r) 和非辐射失活速率 (k_{nr}) 则与 ϕ_f 和 τ 相关(表1)。由于介质极性增大, DAMC

表1 DAMC在不同介质中的光物理性质

Tab.1 DAMC photophysic properties in various media

介质	λ_{max} (nm)	λ_{ex} (nm)	λ_{em} (nm)	$lg\epsilon$	ϕ_f	$\tau_f \times 10^9$ (s)	$k_r \times 10^{-8}$ (s ⁻¹)	$k_{nr} \times 10^{-8}$ (s ⁻¹)	p
EtOAc	360		417	4.37	0.93				
TCE	364		415	4.39	0.84				
Pin	354		400	4.40	0.54				
MMA	362		418	4.32	0.53				
St	362		414	4.31	0.09				
PP		349	396		0.85	1.7	5.0	0.9	0.06
PS		381	408		0.64	1.9	3.4	1.8	0.38
PMMA		382	416		0.62	2.0	3.1	1.9	0.44
PVC		384	325		0.45	2.3	2.0	2.3	

分子中 R_2N- 转动容易, 被激发的DAMC激发能消耗也容易, 从而 k_r 下降, k_{nr} 升高, 结果 ϕ_f 降低。它们服从如下关系式^[6],

$$\phi_f = k_r / (k_r + k_{nr}), \quad 1/\tau = k_r + k_{nr}$$

2.2 DAMC在烯烃中的光化学行为

烯烃的极性对DAMC的 ϕ_f 的影响与一般溶剂极性的规律迥异。MMA的极性与EtOAc相近, 但MMA的 ϕ_f 却显著低于EtOAc, TCE极性较大, 但 ϕ_f 却比MMA高得多, St的极性较低, 但 ϕ_f 也较低(表1)。从DAMC的激发态构型TICT可以看到, TICT既是两性离子, 也是含有独电子的自由基, 都有可能与活泼烯烃(双键上仅有一

个碳原子有取代基)的双键进行加成反应。因而DAMC在活泼烯烃MMA和St中 ϕ_f 显著变小。从图1可以见到,以MMA和St作介质的DAMC在 λ_{ex} 的光源辐射下,荧光强度(F)随辐射时间(t)增加而下降,它们的紫外吸收(A)在365nm波长的光源辐射下也随 t 而降低(图2),

但相应的聚合物PMMA和PS的 $F-t$ 曲线呈水平线(图1),说明活泼烯烃MMA和St

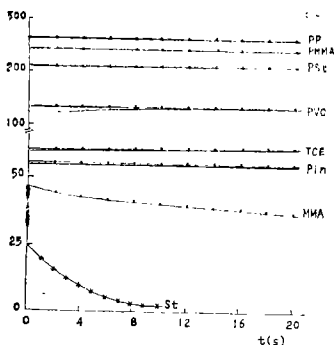
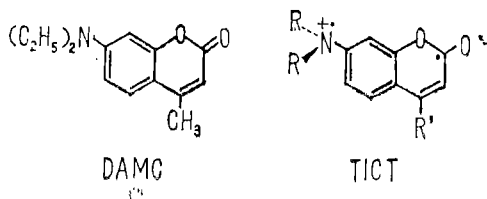


图1 DAMC在不同介质和 λ_{ex} 辐射下 F 的变化

Fig.1 F change of DAMC under λ_{ex}

irradiation in various media

DAMC/烯烃 $1.0 \times 10^{-5}M$

DAMC/PP,PS $8.6 \times 10^{-4}mol/kg$

DAMC/PMMA $4.3 \times 10^{-4}mol/kg$

DAMC/PVC $1.7 \times 10^{-3}mol/kg$

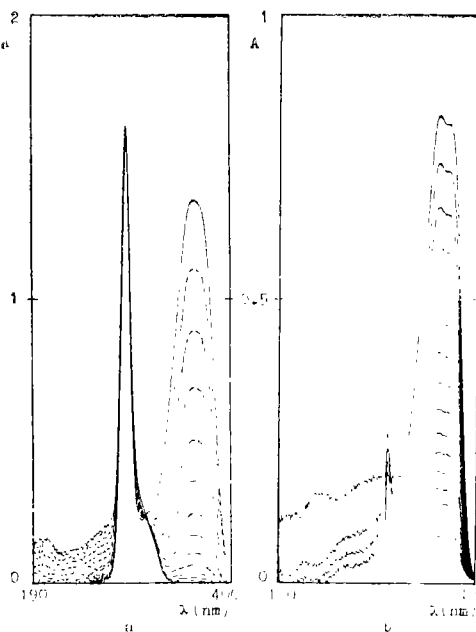


图2 DAMC/单体UV辐照时间与 A 的关系曲线

Fig.2 The relation between UV irradiation time of DAMC/monomers and A

光源 λ_{max} 365nm, $0.281mw/cm^2$,

辐照时间间隔(曲线从上至下)0.5min

a. DAMC/MMA $5.9 \times 10^{-5}M$

λ_{max} 363nm

b. DAMC/St $5.0 \times 10^{-5}M$

λ_{max} 361nm

的双键的确与DAMC起光化学反应,这种反应主要在DAMC的激发态下进行,其暗反应相对来说是十分缓慢(暗室内,DAMC在MMA中 F 仅下降0.2%/h)。TICT的两个独电子,一个在叔碳原子上,另一个在叔胺的氮原子上,且独电子的p轨道都有可能与芳杂环的大 π 键共平面,空间位阻和共轭效应使独电子的活性受到影响。它们与烯烃的双键进行加成反应的可能性比较小,因此TICT主要以一对离子与烯烃的双键作用。MMA是负离子加成烯烃^[6],其双键可以与TICT的负氧离子进行加成反应。在St中,由于苯环的特性,既可以通过共轭大 π 键分散电荷,也是推电子基团,所以St既是

负离子加成烯烃也是正离子加成烯烃^[6], 其双键既可以与 TICT 的负氧离子作用, 也有可能与正氮离子作用, 因此, DAMC在St中, F 随 t 的下降速率比较快, ϕ_f 特别小。不过, 基于上述影响TICT 独电子活性的同样原因, TICT 正氮离子的活性要比负氧离子低得多, 所以, 对于能够进行正离子加成的Pin, $F-t$ 曲线比较平缓, 当然也与Pin的双键活性较低有关。TCE 由于双键上有3个氯原子位阻较大, 是不活泼烯烃, TICT与其双键不起作用, $F-t$ 曲线和 ϕ_f 值与一般溶剂相同(表1和图1)。顺丁烯二酸酐也是不活泼烯烃, 也不与TICT起光化学作用, $F-t$ 曲线呈水平线(图1中未标出)。

2.3 在活泼烯烃和聚合物介质中DAMC浓度与F的关系

DAMC溶解在活泼烯烃中像在普通溶剂一样, 随着DAMC浓度的升高, F 很快达到极值, 然后随DAMC增加而下降。但在固态聚合物介质中, DAMC浓度在较大的范围 F 逐渐升高(图3)。这是由于在固相介质中, DAMC分子已经固定下来, 已激发的分子和未被激发的分子相互碰撞而引起自淬灭的现象^[7]有所限制。据此, 可以增大 DAMC浓度达到较高的 F 值, 且 DAMC 在聚合物介质中近紫外线辐照下, F 值比较稳定(图1), 可以选择适当的聚合物使 DAMC的 λ_{ex} 与近紫外线灯的最高光强 λ_{em} 相匹配, 制备荧光塑料, 也可以考虑制备固体激光染料。

2.4 DAMC在聚合物介质中的荧光偏振

荧光偏振(P)是吸收体无规取向的量子度。从图4可知, DAMC在几种聚合物介质中, 均呈 $P < 0.5$, 属无序分布^[7], 且聚合物链节极性愈小, P 值愈小, DAMC含量高, P 值也小。这是由于 DAMC 是极性分子, 在非极性介质中不利于取向, 含量较高时也不利于分子间有序排列。固体激光染料, 在固相介质中要求有较高的染料含量, 且 P 值要小。以极性较低的聚合物为介质, DAMC可望制备固体激光染料。

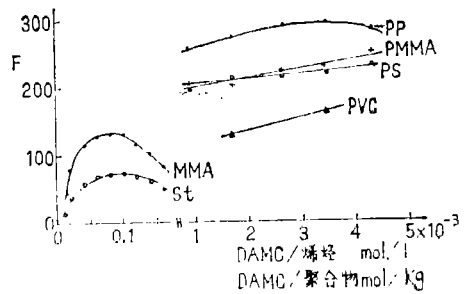


图3 DAMC在不同介质中的含量与F的关系曲线
Fig. 3 The relation between DAMC content and F

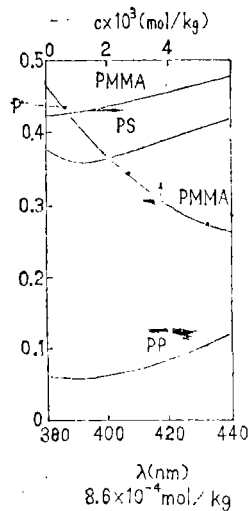


图4 DAMC/聚合物的P曲线
Fig. 4 P curves of DAMC/polymers

参 考 文 献

- [1] Joel M K, *App. Optics*, 19(1980), 20, 3431
[2] William R J et al., *Chem. Phys. Letters*, 72(1980), 2, 391
[3] William R J et al., *J. Phys. Chem.*, 89(1985), 2, 294
[4] 慈云祥等, *分析化学*, 14(1986), 8, 616
[5] Phillips D, *Polymer Photophysics*, Chapman and Hall Ltd., New York, 1985, 6
[6] Odian G, *Principles of polymn.*, Mcgraw-Hill, New York, 1970, 164
[7] 郭尧君, *荧光实验技术*, 科学出版社, 1983, 33, 111

The Fluorescence Behavior of Dialkylaminocoumarin in Alkenes and Polymers

He Yi* Zhang Weihong Lian Zhaoxi

Abstract

Either in media of liquid alkenes or in solid polymers, the excitation(absorption) and emission wavelength of 7-diethylamino-4-methylcoumarin (DAMC) are bathochromic with the polarity of media. The fluorescence quantum yields and lifetimes, and radiative and non-radiative decay rate constants are depended on the polarity of vinyl polymers. It has been found that there are chemical reaction between the excited DAMC and the active vinyl monomers. It further reveals that the conformation of the excited DAMC is in twisted zwitterionic state.

Keywords 7-diethylamino-4-methylcoumarin, fluorescence quantum yields, fluorescence lifetimes, decay rate constants