

一种在 ATRP 反应体系中常用引发组分 ——1-溴乙基苯的荧光光谱研究*

岳 玲 张晓宏** 吴世康**

(中国科学院理化技术研究所 北京 100101)

摘 要 采用荧光光谱和吸收光谱方法对 ATRP 聚合体系的常用引发组分——1-溴乙基苯与几种常用配体间的相互作用问题进行了研究.发现当以联吡啶为络合物配体时,无论荧光和吸收光谱中均出现反常的新峰,这和 1-溴乙基苯与吡啶间发生了成盐反应有关.在以长链脂肪胺为络合物配体时,特别当金属离子与配体的摩尔比为 1/4 时,荧光光谱中可清晰的观察到激基复合物发光.所观察到的这些现象,特别是 1-溴乙基苯与联吡啶间的成盐反应,对 ATRP 过程会产生不良影响.而脂肪胺体系生成的激基复合物由于发生于激发态,因此它就不像联吡啶的成盐反应那样,会严重影响反应进行,导致 ATRP 效率的降低.

关键词 原子转移自由基聚合(ATRP), 荧光发射光谱, 激基复合物, 成盐反应

原子转移自由基聚合(ATRP)反应,由于其方法简单及所得聚合产物具有可控性和单分散性特征,因而引起广大研究工作者的注意^[1-5].10 余年来,无论在聚合品种、聚合方法、引发体系以及对反应机制的深入探讨等都有了很大的进展.出现了大量新的报道.在 ATRP 反应的引发体系中,过渡金属络合物的金属离子和相应的“氧化还原对”化合物间的电子转移反应,和继而发生的离子转移过程的难易程度,对整个聚合反应有着十分

重要的关系.因此选择有着比最常用配体-联吡啶更低氧化-还原电位的简单胺类化合物为配体,和开展对于这些转移过程的深入研究,将对 ATRP 反应的深入理解和进一步发展有着巨大的影响^[6,7].

在 ATRP 过程中的电子转移反应都是在基态条件下发生的.以 Cu(I) 离子的 2,2'-联吡啶络合物为例,可有如下关系:



即上式左侧,作为电子给体 Cu(I) 络合物的氧化电位 (E_{ox}) 和电子受体 1-溴乙基苯的还原电位 (E_{red}) 间,以及右侧电子给体乙基苯自由基的氧化电位和电子受体 Cu(II) 络合物的还原电位在按下式计算时,得到的 ΔG 值均小于 0 时,则反应就可如上式的双向发生.

$$\Delta G = E_{ox} - E_{red}$$

一般认为,逆向的反应速度应大于正向的^[8],这就使得聚合反应能在可控的条件下进行.上面已提到,用作引发体系络合物的氧化/还原能力大小,除金属离子外,也与络合物配体的结构和性能密切相关.已经发现和最为常用的 2,2'-联吡啶相比

较,脂肪胺化合物如四甲基乙二胺或五甲基二亚乙基三胺等作为配体,使卤代芳烃引发剂,表现出更高的活化速度^[7].这不仅为 ATRP 开拓出一批新的配体,而且拓宽了人们的思路,为进一步发展 ATRP 引发体系创造了条件.对出现这一有趣现象的原因和机理的认识是多种多样的,如认为活性的提高和配体与金属离子间的电子转移能力有关,或认为是与不同配体形成的络合物有着不同的溶解度有关等,说明对于这一问题的正确认识,尚须作进一步的努力.

利用光谱方法研究电子转移过程,是一种十分重要的研究手段.如通过荧光猝灭的研究,可对

* 2003-11-24 收稿,2004-01-19 修稿;国家重点基础研究发展规划重大资助项目(项目编号 G2000078100);** 通讯联系人

光诱导电子转移反应中的一些基本问题加以认识;如通过比较猝灭速度常数和扩散常数就可对反应的电子转移性质予以确认等^[8]. 本工作利用这一手段来研究上述有关体系电子转移过程中出现的现象,得到一些有趣的结果.它对为何采用脂肪胺类化合物为配体时,可比联吡啶配体有更好的表现,提出一些新的看法和认识.

1 实验部分

1.1 试剂和原料合成

胺类配体包括四甲基乙二胺(TMEDA)(Koch-Light Limited),五甲基二亚乙基三胺(PMDETA)(Aldrich)和2,2'-联吡啶(北京化学试剂厂AR试剂)使用前均未做进一步纯化.1-溴乙基苯(Aldrich产品)使用前也未作进一步纯化.溴化亚铜为本实验室自制,方法是将15.0 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 与8.8 g NaBr溶于50 mL水中,在搅拌下加入3.8 g研细的 Na_2SO_3 ,反应至溶液完全无色为止.除去部分溶剂,体系出现固体沉淀,离心分离后,将固体产物用1 mol/L H_2SO_4 洗涤2次,产物为白色沉淀物,于室温下真空干燥,产率为80%.

1.2 络合物的制备

在甲醇中加入溴化亚铜与不同的胺类配体化合物构成金属离子/配体 $[\text{Cu}(\text{I})/\text{胺}]$ 摩尔比为1/2及1/4等两类络合物溶液.

1.3 吸收及荧光光谱测定

吸收和荧光光谱均分别在Hitachi U-3010 UV-Vis吸收光谱仪及Hitachi F-4500荧光光谱仪上测得.荧光光谱测定时所用狭缝均为5 nm.

2 结果与讨论

图1~3中列出了1-溴乙基苯溶液的荧光光谱,和在其溶液中引入2,2'-联吡啶(Bpy)或脂肪胺配体-TMEDA、PMDETA等与溴化亚铜形成的络合物(胺/亚铜的摩尔比为2:1)后的荧光“猝灭”光谱.

图中可清晰的看到,随 $[\text{Cu}(\text{I})/\text{胺}]$ 络合物的逐步加入,1-溴乙基苯的荧光不断降低.然而必须指出,由于作为电子给体的 $[\text{溴化亚铜}/\text{胺}]$ 络合物能在基态条件下与受体1-溴乙基苯间发生氧化还原(电子转移)反应,使 $\text{Cu}(\text{I})$ 离子氧化为 $\text{Cu}(\text{II})$,以及1-溴乙基苯的脱去溴离子形成自由基,因此这里观察到的应不是由光诱导电子转移而引起的荧光“猝灭”,而是因基态电子转移形成了新的物

种而导致1-溴乙基苯浓度降低的结果.

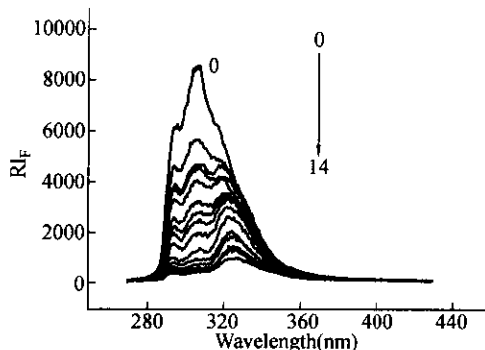


Fig. 1 The fluorescence spectra of 1-bromo ethyl benzene (0) in methanol with different amount of $\text{Cu}(\text{I})\text{Br}/\text{Bpy}$ (1/2)

$\lambda_{\text{Ex}} = 250 \text{ nm}$; $[\text{1-bromo ethyl benzene}] = 4.7 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$; $[\text{Cu}(\text{I})\text{Br}/\text{Bpy Complex}] =$ from 1 to 14: 0.69; 1.04; 1.38; 1.71; 2.07; 2.42; 2.76; 3.11; 3.45; 3.80; 4.14; 4.49; 4.83; $5.17 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$.

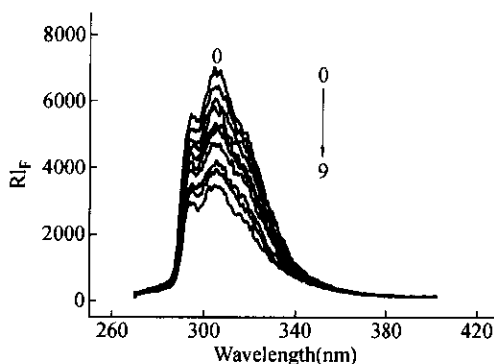


Fig. 2 The fluorescence spectra of 1-bromo-ethyl benzene (0) solution in methanol with different amount of $\text{Cu}(\text{I})\text{Br}/\text{TMEDA}$

$\lambda_{\text{Ex}} = 250 \text{ nm}$; $[\text{1-bromo ethyl benzene}] = 4.7 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$; $[\text{Cu}(\text{I})\text{Br}/\text{TMEDA}] =$ from 1 to 9: 1.39; 2.78; 4.17; 6.95; 9.73; 13.9; 18.06; 20.14; $22.22 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$.

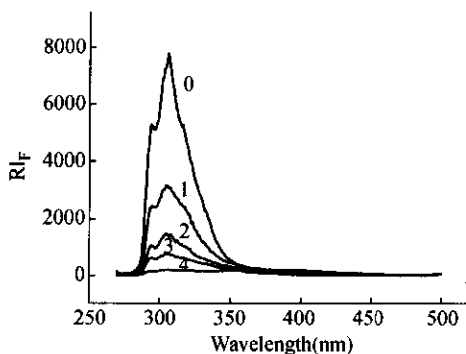


Fig. 3 The fluorescence spectra of 1-bromo-ethyl benzene (0) solution in methanol with different amount of $\text{Cu}(\text{I})\text{Br}/\text{PMDETA}$

$\lambda_{\text{Ex}} = 250 \text{ nm}$; $[\text{1-bromo ethyl benzene}] = 4.7 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$; $[\text{Cu}(\text{I})\text{Br}/\text{PMDETA}] =$ from 1 to 4: 0.7; 1.4; 2.1; $2.8 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$.

将溶液中引入的金属络合物浓度与1-溴乙基苯荧光降低的比值(I_0/I)作图,得图4的结果.图

4 中可见,由 3 种不同配体所组成的络合物对 1-溴乙基苯的荧光有着不同的“猝灭”能力.在以 Bpy 为配体时,1-溴乙基苯荧光强度的降低和络合物的浓度并不构成正比关系,而可清楚的看到一个明显的折点.但当以脂肪胺化合物为配体的络合物体系引入时,则可见到良好的线性关系.对于后者,要指出的是,无论络合物 [CuBr/配体] 的摩尔比为 1/2 或 1/4 时,1-溴乙基苯的发光强度均随络合物浓度的增大而逐步线性减小,并且 1-溴乙基苯的发射光谱形状保持不变,峰值波长基本处于 305 nm 处.然而以 Bpy 为配体的络合物,无论它和 CuBr 的摩尔比为 1/2 或 1/4 时,在其发光光谱的峰值强度随络合物浓度增大而减小时,其光谱形状则发生较大的变化.即除原来在 305 nm 存在荧光发光峰外,在 322 nm 处又出现一新的发光峰,表明其间发生了某种化学反应,产生出一新的化学物种.而正是因这一新物种的生成,导致大量消耗体系内的发光化合物 1-溴乙基苯,因而造成了在 305 nm 处荧光的迅速下降和出现反常折点的结果.

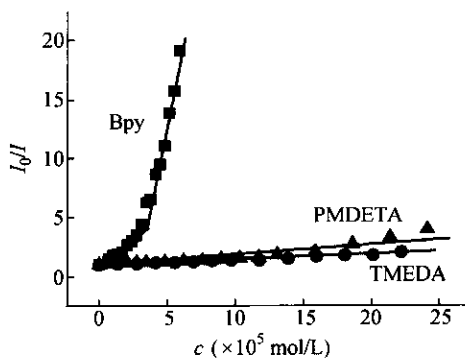


Fig. 4 The ratio of fluorescence intensity change of 1-bromoethyl benzene as a function of concentration of different complexes added. The molar ratio of Cu(I)/ligand in complex is 1/2. Bpy, PMDETA and TMEDA represent three complexes with different ligands.

此外,一个值得注意的问题是在以脂肪胺为配体的络合物时,当以较高浓度猝灭 1-溴乙基苯荧光时,在光谱的尾部即在长波长处出现一类类似于激基复合物(Exciplex)^[9,10]的发光,这一现象在当 CuBr 与配体的摩尔比为 1/4 时格外明显,并可在 340 nm 处看到有一等发光点(Isobestic point)的存在(见图 5).这一现象无论对 PMDETA 或 TMEDA 都能看到,但在 PMDETA 体系中格外明显.图 6 中列出了将图 5 经归一化处理后的谱图,可以清楚的看到激基复合物的无结构发光峰.(图

6 的归一化处理是以等发光点 345 nm 为基准,将图 5 的长波长部分放大后,由加入多量 Cu(I)Br/PMDETA 络合物得到的尾部光谱,减去加入少量络合物的尾部光谱得到的差值谱.)

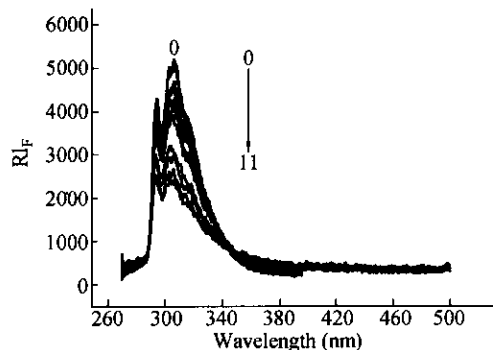


Fig. 5 The fluorescence spectra of 1-bromoethyl benzene in menthol and with different amount of Cu(I)Br/PMDETA (1/4) $\lambda_{ex} = 250 \text{ nm}$; [1-Bromoethyl benzene] = $4.7 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$; [Cu(I)Br/PMDETA] from top to bottom: 0; 0.69; 1.38; 2.07; 2.76; 3.45; 4.88; 6.21; 7.59; 8.97; 10.35; 11.73; 13.11; 15.87; 18.63; $21.39; 24.15 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$.

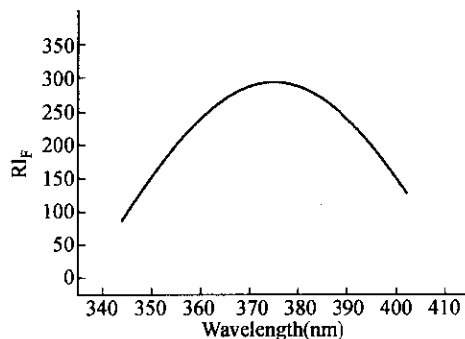


Fig. 6 The normalized spectrum of exciplex based on the isobestic point at 345 nm

为了搞清在 1-溴乙基苯溶液中加入 CuBr/Bpy 络合物出现 322 nm 处新峰的原因,测定了在 1-溴乙基苯溶液中仅加有 Bpy 时,对 1-溴乙基苯发光变化的影响,得到如图 7 的结果.图中可以看出,在溶液中,随 Bpy 浓度的逐步增大,1-溴乙基苯的荧光发射强度逐步降低,同时 305 nm 处的峰值发射逐渐向长波移动,最后在达到 325 nm 后,基本保持恒定.

因此可以认为,在 325 nm 处的新峰应归属于 1-溴乙基苯与 Bpy 间的作用产物.一种可能的反应是二者间发生了示意图 1 所示的成盐过程.

图 8 中还分别列出了联吡啶,1-溴乙基苯水溶液以及二者经混合放置 20 min 后的吸收光谱.图中可见 1-溴乙基苯在水中的溶解度甚低,因而在水中的吸收很小,但与 Bpy 混合后,因成盐而使

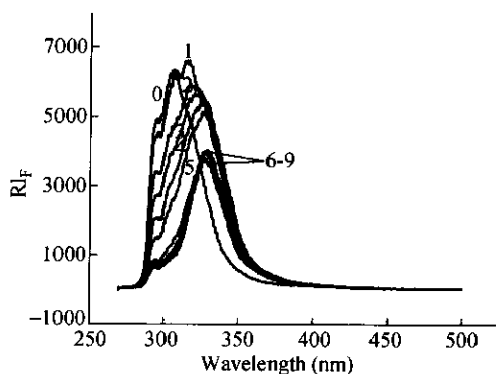
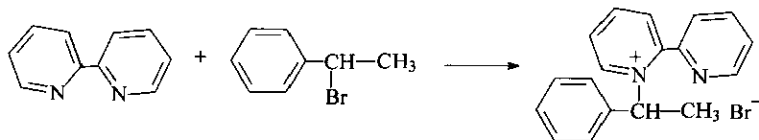


Fig. 7 The fluorescence spectrum change of 1-bromoethyl benzene at different concentration of Bpy introduced

[1-bromo ethyl benzene]: 4.7×10^{-4} mol/L; [Bpy]: (1) 0.69; (2) 1.04; (3) 1.38; (4) 1.71; (5) 2.07; (6) 2.41; (7) 2.74; (8) 3.08; (9) 3.43×10^{-5} mol/L



Scheme 1 The salt formation between 1-bromo-ethyl benzene and Bpy

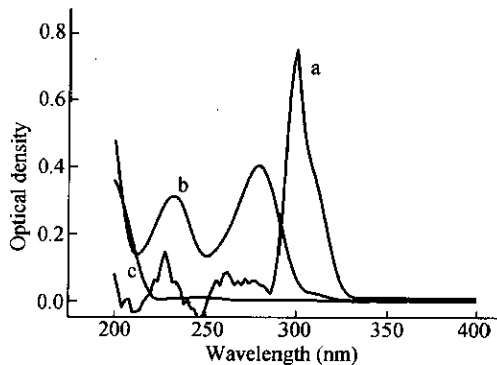
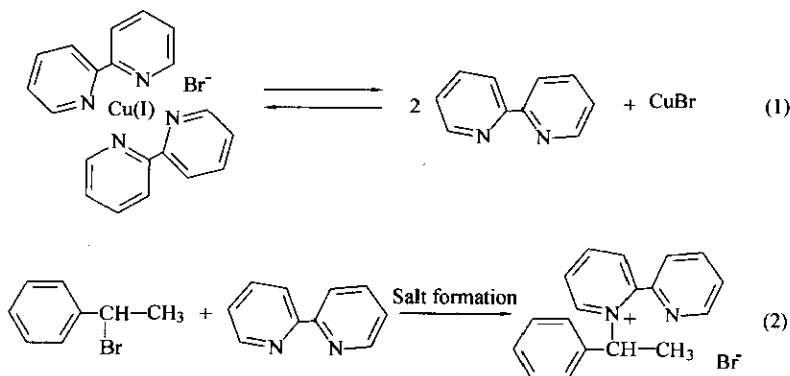


Fig. 8 The absorption spectra of Bpy (b), 1-bromoethyl benzene (c) and the mixture of both compounds in aqueous solution (a)



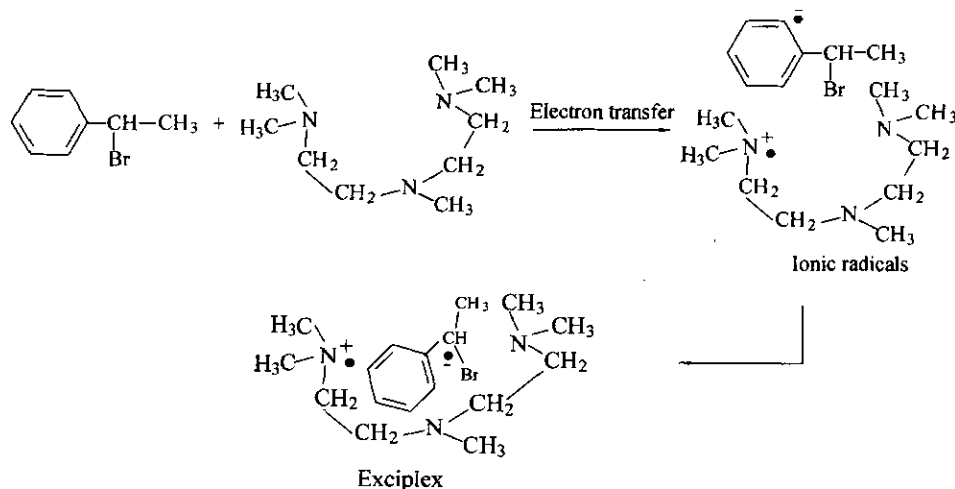
Scheme 2 The formation and dissociation of complex between Bpy and cuprous bromide (1), and the salt formation between 1-bromo ethyl benzene and Bpy (2)

吸收变大,并在光谱(1)中,出现在 308 nm 处新的吸收峰,并发现得到的产物放置后能结晶析出,生成具有淡粉色棱柱状的晶体,易溶于水,熔点为 128 ~ 130℃(Bpy 的熔点为 71 ~ 73℃).可以看出,这些结果和成盐反应相一致.表明,混合体系确发生了化学反应,并形成新的化学物种.

由于 Bpy 和 1-溴乙基苯间出现了上述化学反应,因而在以 Bpy 为配体的络合体系中可因络合物和配体与金属离子间的平衡,或加入的金属离子与配体间的摩尔比超过 1/2,如为 1/4 等时,就可能出现上列反应,使体系中的 1-溴乙基苯含量因反应而大大降低.这就必然会引起 ATRP 反应的失控,或效率的降低.这一结果可以解释为什么在前人工作中指出的^[11],只有当配体和金属离子[Cu(I)]的摩尔比为 2:1 时,反应才能呈现最佳的配比关系.

当 CuBr/脂胺络合物内二组分的比值为 1/4 时,可以看到光谱中出现更为明显的 Exciplex 发光,这可能与体系中存在较多脂胺化合物时有利于与 1-溴乙基苯发生电子转移反应相关.而 PMDETA 体系更为突出的原因,显然和该体系中有着更多的胺基,以及 PMDETA 易于和 1-溴乙基苯形成笼状结构,而不至引起电荷的分离有关.相反,吡啶类化合物因易于成盐,因此也就不能观察到有 Exciplex 的发光.

根据上面的讨论可扼要的将在 ATRP 反应中出现的上述电子转移和成盐反应等,如示意图 2、3 所示.



Scheme 3 The electron transfer reaction between 1-bromo-ethyl benzene and aliphatic amine and the formation of exciplex

上述光谱研究结果表明,当以联吡啶为络合物配体时,有可能因发生联吡啶与 1-溴乙基苯间的成盐反应,使二者间生成新的化学物种,导致 1-溴乙基苯的浓度的降低,而最终影响主要的氧化还原反应进行.因此,可以设想,当体系中存在过量联吡啶配体时,将有可能促使上述成盐反应易于发生,导致体系中 1-溴乙基苯的数量减少,这不仅不利于 ATRP 反应的发生,同时也使 ATRP 不能按原始设计的要求进行,使得到聚合物的分子量

发生变化.在以脂肪胺化合物为配体时,虽在高浓度和激发条件下能与 1-溴乙基苯间形成激基复合物,从而有可能在光引发体系中妨碍引发体系氧化还原反应的进行.但它和联吡啶与 1-溴乙基苯可在基态条件下发生反应,形成新的化学物种不同,对于 ATRP 反应的影响也就不像成盐反应那样严重.这一结果应看作是以脂肪胺为 ATRP 络合体系中配体的一个重要优点.

REFERENCES

- 1 Wang J S, Matyjaszewski K. *J Am Chem Soc*, 1955, 117: 5614 ~ 5617
- 2 Patten T E, Xia J, Abernathy T, Matyjaszewski K. *Science*, 1996, 272: 866 ~ 868
- 3 Percec V, Barboiu B. *Macromolecules*, 1995, 28: 7970 ~ 7975
- 4 Granel C, Dubois P, Jerome R, Teyssie P. *Macromolecules*, 1996, 29: 8576 ~ 8579
- 5 Uegaki H, Kotani Y, Kamigaito M, Sawamoto M. *Macromolecules*, 1997, 30: 2249 ~ 2253
- 6 Karlin K D, Zubieta J. *Copper Coordination Chemistry Biochemical and Inorganic Perspective*, New York: Adenine Press, 1983. 25 ~ 28
- 7 Bernhardt P V. *J Am Chem Soc*, 1997, 119: 771 ~ 773
- 8 Eriksen J, Foote C S. *J Phys Chem*, 1978, 82: 2659 ~ 2663
- 9 Caldwell R A, Smith L. *J Am Chem Soc*, 1974, 96: 2995 ~ 2998
- 10 Are W R, Holmes J D, Arnold D R. *J Am Chem Soc*, 1974, 96: 7861 ~ 7865
- 11 Xia J H, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 1997, 30: 7697 ~ 7700

A STUDY ON FLUORESCENCE SPECTRUM OF 1-BROMOETHYL BENZENE ——A COMMON INITIATION COMPONENT IN ATRP

YUE Ling, ZHANG Xiaohong, WU Shikang

(*Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101*)

Abstract The fluorescence and absorption spectra were applied for studying the interaction of 1-bromo ethyl benzene ——a component in initiation systems of ATRP and some amino ligands which were used for the copper (I) complex formation. It was found that when the 2,2'-bipyridyl was used as a ligand for metal complex formation, an abnormal new peak was observed obviously whether in fluorescence or absorption spectrum. It indicated that a new species was formed owing to the reaction between them. However, when the aliphatic amines such as tetra methylethylene-diamine and pentamethyldiethylene-triamine were used, especially the molar ratio of metal/ligand of complex is 1/4, an evident exciplex emission can be observed in the spectrum. All of these phenomena, especially the chemical reaction occurred in the bipyridyl system will result in unfavorable effects for the ATRP process. And the exciplex formation which was occurred in excited state in aliphatic amine systems will not affect the ATRP process as serious as salt formation in the system of bipyridyl.

Key words Atomic transfer radical polymerization (ATRP), Fluorescence emission spectrum, Exciplex, Amino-ligand