

• 研究简报 •

含氮给体结构对丙烯腈电荷转移光聚合的影响*

王栋一 曹维孝 冯新德

(北京大学化学系, 北京)

关键词 电荷转移络合物、电荷转移引发、扭角、2, 6-二甲基苯胺、N, N-二甲基-2, 6-二甲基苯胺

对于正性烯类单体, 主要是乙烯基吡啶的电荷转移聚合, 诚田已作过详细综述^[1]. 负性烯类单体的电荷转移聚合主要研究的单体是丙烯腈 (AN) 及甲基丙烯酸甲酯 (MMA). Barton 等研究了芳烃为引发剂的 MMA 光聚合^[2]. 我们研究了芳胺为引发剂的光聚合.

芳胺, 尤其是芳叔胺, 是较强的电子给体, 与负性单体在光照下经激基复合物而引发聚合^[3]. 我们的实验表明, 吡啶及其同系物(喹啉与吲哚)并不象吡咯及其同系物(呋喃与咪唑)那样有效地引发 AN 等负性单体的光聚合(见表1). 从图1所示的结构看, 它们有不同的氮原子电子构型, 芳胺中氮为 sp^3 杂化, 其孤对电子 n 轨道与芳环 p 轨道间扭角为零, 可以很好共轭形成一个富电子的离域电子云. 吡咯及其同系物中, 氮原子为 sp^2 杂化 $n-p$ 夹角也为零. 与此不同, 吡啶及其同系物中氮虽也为 sp^2 杂化, 由于形成芳香环的需要, $n-p$ 成垂直状态, 扭角为 90° , 不能发生共轭. 也许是这种结构上的差异, 使它们在光引发聚合中呈现不同性质. 本文试图从电子构型角度来说明电荷转移光引发剂的

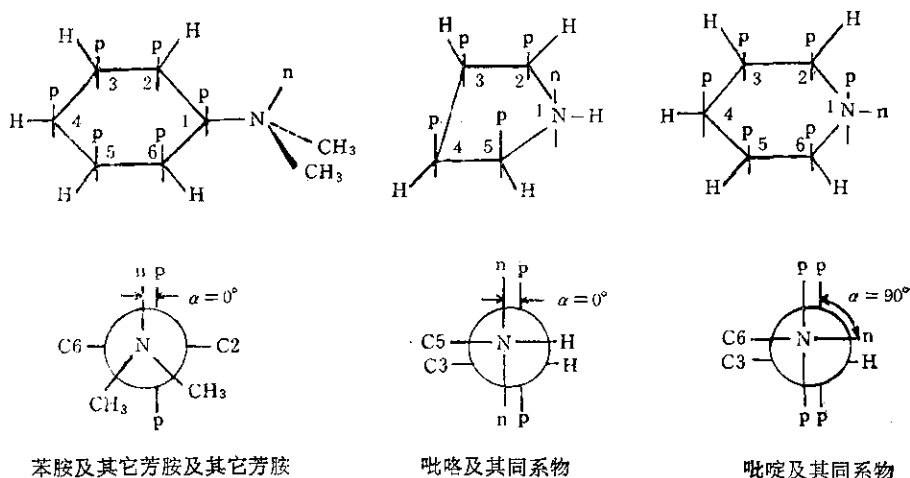


图1 几种含氮芳香化合物结构及其 Newman 投影式 (N-C 键方向)

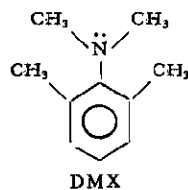
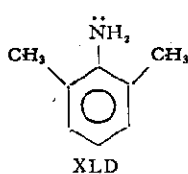
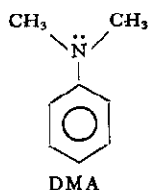
n —氮原子孤对电子轨道; p —芳环 π 电子轨道; α —扭角 ($n-p$ 夹角).

特征.

N, N-二甲基-2, 6-二甲基苯胺 (DMX) 参照文献 [4] 从 2, 6-二甲基苯胺 (XLD) 合成, bp 102°C/20 mmHg, n_D^{25} 1.5150. 紫外光谱由 Shimadzu UV-250 型紫外谱仪测定. 聚合速度由石英膨胀计在 25°C 恒温槽中测定, 聚合用光源为 300W 高压汞灯, 照距 7.0cm, 转化率控制小于 5%.

1. 给体结构对聚合的影响

为了研究不同电子构型的含氮化合物对丙烯腈光引发聚合的影响, 我们选择了如下模型化合物: N, N-二甲基苯胺 (DMA), 2, 6-二甲基苯胺 (XLD), N, N-二甲基-2, 6-二甲基苯胺 (DMX). DMA 中氮原子为 sp^3 杂化, 扭角为零, 而在 XLD 和 DMX 中, 由于二个邻位甲基的空间阻碍, 限制了 Ar-N 键的自由旋转, n 、 p 轨道不能达到最



佳共轭, 产生了一个扭角, 前者为 14° , 后者高达 66° [5]. 表 1 列出了不同给体 n 、 p 轨道扭角、 pK_b 及它们引发 AN 光聚合的速度 R_p .

表 1 不同结构电子给体引发 AN 光聚合速度 R_p

	给 体 (D)	$R_p \cdot 10^4$ (mol/l · s) ^a	相对 R_p	扭角 α	pK_b
	空 白	1.20	1.00	/	/
I	吡咯 (Pr)	白色聚合物沉淀 ^b		0	14.27
	吡啶 (Pd)	无白色聚合物沉淀 ^b		90°	8.77
II	吲哚 (In)	1.88	1.57	0	16.70
	喹啉 (Qu)	0.87	0.73	90°	9.06
	咔唑 (Cz)	2.58	2.15	0	>15
	吡啶 (Ad)	1.42	1.18	90°	8.40
III	苯胺 (A)	2.16	1.80	0	9.42
	N-甲基苯胺 (NMA)	2.63	2.20	0	9.15
	N, N-二甲基苯胺 (DMA)	3.60	3.00	0	8.94
IV	2, 6-二甲基苯胺 (XLD)	1.85	1.54	14°	10.58
	N, N-二甲基-2, 6-二甲基苯胺 (DMX)	1.66	1.38	66°	9.31

注: a. DMSO 中均相聚合, [D] = 5.0×10^{-4} mol/l, AN: DMSO = 1:1 (V/V);

b. 封管中本体聚合, [D] = 1.0×10^{-3} mol/l, 500W 高压汞灯, 照距 30cm, 30min.

吡咯、吲哚和咔唑中, n 、 p 轨道相互平行, 扭角为零, 共轭程度好, pK_b 大, R_p 也较大. 而吡啶、喹啉和吡啶中, 由于 n 、 p 轨道相互垂直, 扭角为 90° , 氮原子 n 轨道不能与芳环 p 轨道共轭, pK_b 小, 引发 AN 光聚合也较慢 (见表 1 第 I、II 栏). 与此相类

似, 苯胺及其衍生物 NMA、DMA, $n-p$ 扭角均为零, 共轭程度好, 并且由于氮上取代了甲基, 因而与苯胺相比给电子能力依次增加, pK_b 减小而 R_f 增大 (见表 1 第 III 栏). DMX 比 XLD 多二个甲基, 氮原子上电子密度增加, 从而 pK_b 减小, 但引发聚合的速度反而小于 XLD, 我们认为这是由于 DMX 较大的空间阻碍导致了较大的扭角, 削弱了 $n-p$ 共轭程度, 从而使它们引发 AN 光聚合能力下降, 这表明芳胺等电子给体作为电荷转移引发剂的能力在很大程度上依赖于芳环与氮原子 n 轨道的共轭程度, 共轭程度除取决于取代基的电子效应外, 还取决于它的空间效应。

2. 给体结构对形成 CTC 的影响

形成 CTC 是电荷转移聚合的一条引发途径^[3]. 电子给体与特定受体形成 CTC 的能力及强度 (CTC 平衡常数 K_c , 波长 λ_c 及相应的消光系数 ϵ_c) 应与其电子密度有关, 也应与其引发聚合的速度有关. 吡啶、喹啉、吡啶、DMX 引发聚合能力相对较小, 我们以四氰乙烯 (TCNE) 为电子受体, 测定了表 1 中各组给体形成 CTC 的能力, 结果列于表 2. 由于 TCNE 是强电子受体, 可与很多电子给体形成比较稳定的 CTC, 并在长波方向出现 CTC 吸收峰. 如 DMA 与 TCNE 在 CH_2Cl_2 中混合形成 CTC, 溶液呈深兰色, λ_c 为 675nm, 用 Benesi-Hildebrand 公式 [6] 求出其平衡常数 K_c 为 278l/mol, 消

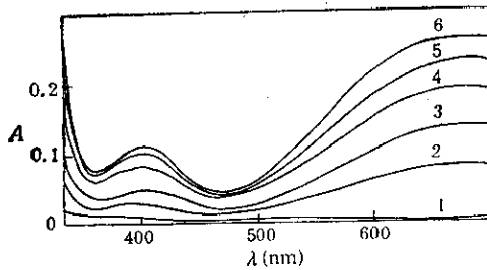


图 2 不同浓度下 TCNE-DMA 的紫外光谱
1, TCNE; 2—6, DMA 浓度增大; 溶剂: CH_2Cl_2 .

表 2 几种给体与 TCNE 形成 CTC*

	给 体 (D)	扭 角	λ_c (nm)	ϵ_c (l/mol · cm)	K_c (l/mol)
I	Pr	0	519	175	39.7
	Pd	90	—	—	—
	In	0	556	96	94.5
	Qu	90	—	—	—
	Cz	0	600	50.2	254
	Ad	90	—	—	—
II	A	0	585	51.4	206
	NMA	0	646	132	252
	DMA	0	675	165	278
III	XLD	14	680	194	252
	DMX	66	—	—	—

* 在 CH_2Cl_2 中测定。

光系数 ϵ_c 为 $1651/\text{mol} \cdot \text{cm}$, CTC 随 DMA 浓度的变化如图 2 所示。

在表 2 的第 I 栏中,可以看到,引发速度较大的 Pr、In 和 Cz 能形成 CTC, K_c 顺次增大,而引发速度较小的 Pd、Qu 和 Ad 则不能形成 CTC。

表 2 第 II 栏中,从 A 到 DMA, λ_c 与 K_c 都顺次增大, R_p 也按同一顺序增大。

在表 2 的第 III 栏中, XLD 能形成正常的 CTC,但多了二个甲基的 DMX 却不能形成 CTC,同时 R_p 也较小。

由此可见,与 TCNE 形成 CTC 的能力与引发聚合的速度间有一定关系,即有较好 $n-p$ 共轭的给体引发 AN 光聚合速度较快,同时与 TCNE 形成 CTC 能力也较强。

综上所述,我们认为作为负性烯类单体光引发剂的电子给体,应具有较大离域的富电子的电子构型。无论是电子效应还是空间效应,凡有利于给体这种构型的因素都有利于与 TCNE 等电子受体形成 CTC,也都有利于引发负性烯类单体光聚合。

参 考 文 献

- [1] Shirota, Y. and Mikawa, H., *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem.*, 1978, C16, 129.
- [2] Barton, J. and Capek, I., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1975, 13, 2671, 2691; 1979, 17, 943.
- [3] 李捷、曹维孝、冯新德, *高分子通讯*, 1983, (4), 260.
- [4] Evans, D. P. and Williams, R., *J. Chem. Soc.*, 1939, 1199.
- [5] Gray, G. W., *Steric Effects in Conjugation Systems*. Chapter 8. Butterworths Scientific Publications. London, 1958.
- [6] Benesi, H. A. and Hildebrand, J. H., *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, 71, 2703.

THE EFFECTS OF THE STRUCTURE OF NITROGEN-CONTAINING DONORS ON THE CHARGE TRANSFER PHOTOPOLYMERIZATION OF ACRYLONITRILE

WANG Dongyi CAO Weixiao FENG Xingde

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing)

ABSTRACT

Aniline, pyrrole and their derivatives can initiate photopolymerization of acrylonitrile and form charge transfer complex (CTC) with tetracyanoethylene (TCNE), their initiation rates and abilities to form CTC are related to the twist angle between the n orbit of nitrogen atom and the p orbit of benzene ring or pyrrole ring. The greater the twist angle, the lower the polymerization rate and the more difficult forming CTC. These results are explained with the relation between $n-p$ conjugation and the twist angle.

Key words Charge transfer complex, Charge transfer polymerization, twist angle, 2,6-Xylydine, N,N-dimethyl-2,6-xylydine.