

过硫酸盐和脂肪环胺体系引发机理的 ESR 研究*

冯新德 郭新秋 丘坤元

(北京大学化学系)

摘 要

用 ESR 方法研究了过硫酸盐和脂肪环胺吗啉, 哌啶及其 N-烷基取代衍生物体系引发反应的初级自由基, 结合端基分析, 证实了这类脂肪环胺与过硫酸盐反应产生的初级自由基都能引发烯类单体聚合。当所用的是脂环仲胺时, 其初级自由基为氮中心自由基; 用脂环叔胺时, 初级自由基是 N-烷基的 α -碳中心自由基。

关键词 ESR 研究、过硫酸盐和脂肪环胺体系、氧化还原引发机理、氮中心自由基

曾有专利^[1,2]报道水溶性脂肪胺, 如吗啉 (MP), 哌啶 (PD) 等可以促进过硫酸盐引发了苯乳胶聚合的速度, 但未报道引发机理。我们^[3,4]曾报道过脂肪环胺能与过硫酸盐组成有效的引发体系用于烯类单体水溶液聚合, 并提出了引发反应机理。本文用自由基捕捉技术和 ESR 波谱方法, 研究了这类引发体系反应产生的胺组份初级自由基的结构。进一步证实了我们^[4]曾提出的反应机理。

实 验 部 分

过硫酸铵 (APS), 脂环胺 MP, PD, N-甲基吗啉 (NMMP)、N-乙基吗啉 (NEMP) 等都是北京化工厂试剂, 按常规方法纯化后使用。自由基捕捉剂 2-甲基-2-亚硝基丙烷 (MNP) 按文献^[5]方法合成; 5,5-二甲基- Δ' -吡咯啉 N-氧化物 (DMPO) 是美国 Aldrich 化学公司试剂。四氰基乙烯 (TCNE) 为日本和光纯药工业株式会社试剂。甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 为北京化工厂试剂, 按常规方法蒸馏提纯, $n_D^{20} = 1.4142$ 。其余溶剂均为一般试剂, 未经处理直接使用。

胺端基分析按前文^[4]叙述的“CTC 吸收光谱法”进行。

ESR 测试方法: 配制浓度为 $[APS] = 0.16 \text{ mol/L}$ 的水/甲醇 (1:5 v/v) 溶液 A; 配制捕捉剂 MNP (或 DMPO) 的甲醇溶液 B (或 C), 浓度约为 $3 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 。用黑纸包裹避光。实验时, 取 A, B (或 C) 溶液各 0.5 mL 于一小试管中, 加入 $10 \mu\text{L}$ 左右的脂肪环胺, 通氮气 4—5 分钟后, 立即转移到样品池中, 放入 ESR 仪测试并记录 ESR 信号。使用西德 Bruker 公司的 ER200D-SRC ESR 波谱仪。用 TM 腔, X 波段, 微

* 国家自然科学基金资助项目; 1987 年 3 月 4 日收到。

波功率 19.9mW, 调制频率 100KHz, 室温下测定. 超精细分裂常数 a 值从 ESR 谱图中求出.

结果与讨论

1. 过硫酸盐与环仲胺体系的 ESR 检测

文献[6,7]已报道过硫酸盐分解产生的初级自由基 ($^-\text{O}_2\text{SO}\cdot$) 能引发烯类聚合. 因此我们实验的重点是检测由脂肪环胺产生的初级自由基.

图 1 是 APS/MP/MNP 体系的 ESR 谱图, 表明自由基与 MNP 的加合物 III 的自旋中心首先受到 α - ^{14}N 核分裂成三重峰(1:1:1), $a_\alpha^N = 18.72\text{G}$, 然后各线受到 MP 环上的 β - ^{14}N 核和 γ -位两个直立键氢核的共同影响, 进一步分裂成相对强度为 1:3:4:3:1 的五重峰, $a_\beta^N = a_\gamma^H = 0.88\text{G}$. 说明是吗啉的氮中心自由基 I 被 MNP 捕捉. 另外, 由自由基链转移产生的自由基 HOCH₂· 也被 MNP 捕捉.

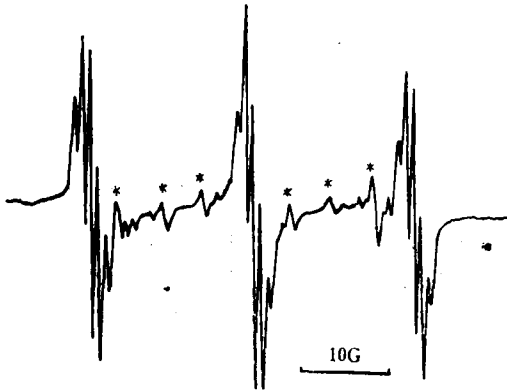


图 1 APS/MP/MNP 体系的 ESR 谱
*HOCH₂· 与 MNP 加合物的信号

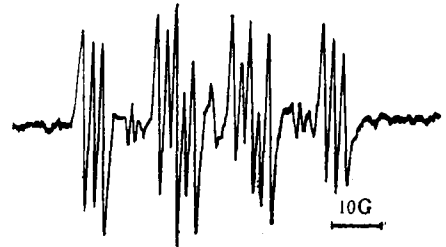


图 2 APS/MP/DMPO 体系的 ESR 谱

在 APS/PD/MNP 体系中, 得到与图 1 相似的 ESR 谱图, 表明有哌啶的氮自由基 II 与 MNP 加合物 IV 的生成. 其超精细分裂常数为 $a_\alpha^N = 18.61\text{G}$, $a_\beta^N = a_\gamma^H = 0.93\text{G}$. 这与文献^[6]报道的在苯介质中测定的数值相近, 即 $a_\alpha^N = 18.5\text{G}$, $a_\beta^N = a_\gamma^H = 0.89\text{G}$

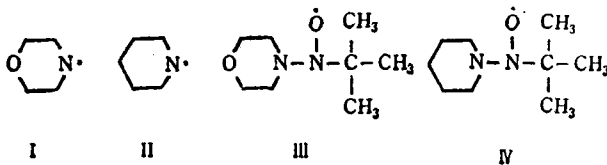
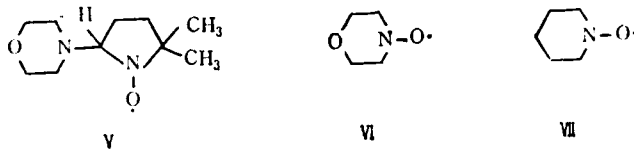


图 2 表明 APS/MP/DMPO 体系的 ESR 波谱, 证实 MP 与 APS 反应生成氮自由基 I 被 DMPO 捕捉, 得到较稳定的加合物 V. 其超精细分裂常数为 $a_\alpha^N = 15.0\text{G}$, $a_\beta^H = 9.33\text{G}$, $a_\gamma^H = 2.13\text{G}$.



在没有捕捉剂存在时, APS/MP 和 APS/PD 体系中观察到环仲胺相应的氮氧自由基 VI 和 VII 的 ESR 吸收. 图 3 是自由基 VI 的 ESR 波谱, 为三组三重峰, 超精细分裂常数为 $a_a^N = 17.49\text{G}$, $a_{\beta}^H + a_{\beta}^N = 23.47\text{G}$.

众所周知, 氮氧自由基对烯类自由基聚合起阻聚作用. 但是 APS/MP, APS/PD 体系可以引发烯类聚合, 且在单体或捕捉剂存在下, 没有这类氮氧自由基的 ESR 信号. 说明这类氮氧自由基 VI, VII 是由初级自由基 I, II 的进一步反应而产生的.



图 3 APS/MP 体系的 ESR 谱图

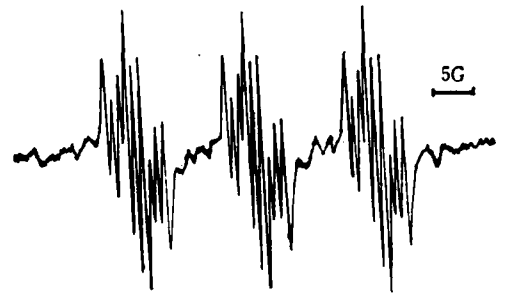


图 4 APS/NMMP/MNP 体系的 ESR 谱图

2. 过硫酸盐与脂环叔胺体系的 ESR 检测

脂肪环叔胺如 NMMP, NEMP 等与 APS 反应时, 产生环胺基代烷基自由基. 图 4 和图 5 分别是 APS/NMMP/MNP 和 APS/NEMP/MNP 体系的 ESR 谱图. 图 4 表明自旋中心被一个 ^{14}N 核分裂为三重峰后, 再受两个 $\beta\text{-H}$ 核和环胺上的 ^{14}N 核的进一步分裂作用, 成为三组九重峰结构的 ESR 谱图. 超精细分裂常数为 $a_a^N = 14.16\text{G}$, $a_{\beta}^H = 2.38\text{G}$, $a_{\beta}^N = 0.80\text{G}$. 表明 NMMP 与 APS 反应产生甲基上的自由基 VIII.

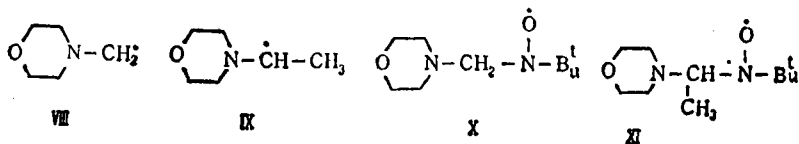
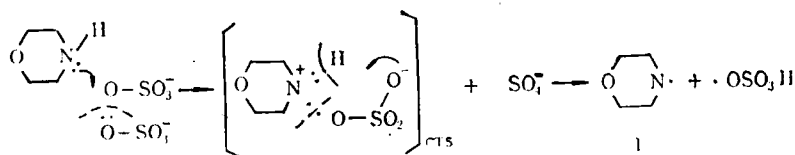
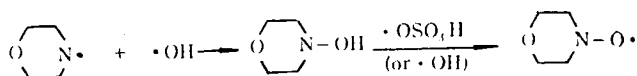


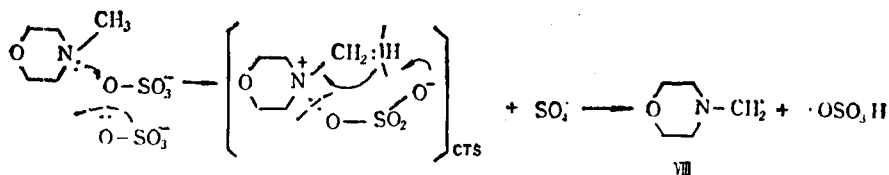
图 5 表明, 自由基 IX 与 MNP 加合物 XI 的二级分裂是相对强度为 1:2:2:1 的四重峰, 表明加合物 XI 中 $\beta\text{-H}$ 核和环胺中 ^{14}N 核具有相同的超精细分裂常数. $a_a^N = 15.28\text{G}$, $a_{\beta}^H = a_{\beta}^N = 3.20\text{G}$.



当体系中没有单体存在时,初级自由基 I 进一步反应生成氮氧自由基:



(2) $S_2O_8^{2-}$ /脂环叔胺体系



由上述反应产生的初级自由基引发聚合。

致谢 北京大学物理系半导体室 ESR 实验室的各位老师 ESR 测试中提供许多方便和帮助。西德 Bruker 公司 P. J. Barker 博士赠送 DMPO 试剂,在此一并表示谢意。

参 考 文 献

- [1] U. S. Patent, 2,529,315, Nov. 7, 1950.
- [2] U. S. Patent, 2,557, 363, June 19, 1951.
- [3] 丘坤元, 郭新秋, 冯新德, 科学通报, 1986, 30(18), 1389.
- [4] 郭新秋, 丘坤元, 冯新德, 中国科学, 1986, B(11), 1121.
- [5] Caldre, A., Forreuster, A. R., Hepburn, S. P., *Org. Synth.*, 1972, 52, 77.
- [6] Van Del Hul, H. J., Vanderhoff, J. W., *Bris. Polymer J.*, 1970, 2, 121.
- [7] Burfield, D. R., Ng, S. C., *Eur. Polymer J.*, 1976, 12(12), 873.
- [8] Bilkis, I. I., Shein, S. M., *Tetrahedron*, 1975, 31, 969.
- [9] McKusick, B. C., Heckert, R. E., Cairns, T. L., Coffman, D. D., and Mower, H. F., *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, 80, 2806.

ESR STUDY ON THE INITIATION MECHANISM OF PEROXYDISULFATE/ALIPHATIC CYCLIC AMINE SYSTEM

FENG Xinde, GUO Xinqiu and QIU Kunyuan

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing)

ABSTRACT

The initial free radicals of cyclic amine species formed through the reaction of peroxydisulfate with cyclic amines such as morpholine (MP), piperidine (PD) and their N-substituted derivatives were studied by spin trapping technique and ESR spectra. It was confirmed by ESR spectra and the amino end group analysis that the morpholino and piperidino free radicals were responsible for initiation of vinyl polymerization in addition to sulfate radical ($\text{HO}_2\text{SO}\cdot$) when peroxydisulfate/alicyclic secondary amine system was used as initiator, and the cyclic aminoalkyl radical was one of the initial free radicals in the system when peroxydisulfate was reacted with tertiary cyclic amines such as N-methyl morpholine (NMMP), N-ethyl morpholine (NEMP).

Key words ESR study; Peroxydisulfate/Alicyclic Amine System, Redox Initiation Mechanism; Morpholino Free Radical, Piperidino Free Radical, Cyclicamino Alkyl Radical.