

咪唑衍生物作为引发剂的研究

II. N-取代咪唑的合成及其引发甲基丙烯酸甲酯聚合的研究

叶大镗 李贵华 李庚平

(武汉大学化学系)

摘 要

用不同的方法合成了八种 N-取代咪唑。测定了它们的红外光谱和核磁共振波谱。记录了各咪唑衍生物在 CCl_4 中不同光照时间的紫外-可见光谱。比较了各种咪唑衍生物单组份或与 CCl_4 组成的双组分体系对甲基丙烯酸甲酯光引发聚合活性。当 N-烯丙基咪唑作为引发剂时,它参加了与甲基丙烯酸甲酯的共聚合反应。

前文曾研究了 N-乙烯基咪唑与各种卤代烃引发甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 聚合反应^[1]。为了研究不同 N-取代基的咪唑衍生物的光引发 MMA 聚合的行为,寻找新型光敏聚合的引发体系,本文用不同的方法合成了八种 N-取代咪唑衍生物,并做了鉴定,研究了它们的光反应行为。用动力学方法比较了它们本身或与 CCl_4 一起引发 MMA 聚合的活性。测定了 N-烯丙基咪唑在 MMA 聚合物中的含量。

实 验 部 分

1. 试剂

咪唑为化学纯,上海试剂三厂。N-乙烯基咪唑为进口试剂,用前经石油醚重结晶。溴丙烯为化学纯,上海试剂一厂产品,用前蒸馏收集 70—71℃ 沸程物。1,3-二溴丙烷为化学纯,上海试剂一厂产品。对溴甲苯为化学纯,公私合营新中化学厂产品。碘苯为化学纯,上海试剂厂产品。氯苯为化学纯,蒸馏后备用。氯乙酰氯为化学纯,用前蒸馏收集 105—107℃ 沸程物。其余化学试剂按常规方法处理。

2. N-咪唑衍生物的合成

N-苄基咪唑。将咪唑钾、氯苄、溴代十六烷基三甲胺的苯溶液回流 2.5 小时,产物在乙醇中重结晶二次。得无色针状晶体,产率 70%, m. p. 116—7℃ (文献值为 118℃^[2])。不加相转移催化剂溴代十六烷基三甲胺时,产率为 44%。

* 1984年8月22日收到。

N-烯丙基咪唑。咪唑钾、溴丙烯、溴代十六烷基三甲胺在苯中反应, 得无色针状结晶, 产率为 66%/m. p. 55—7°C (文献值为 56°C^[3])。如改用咪唑、氢氧化钾、溴丙烯、溴代十六烷基三甲胺于甲苯中回流 18 小时, 得产物 73%。

咪唑钾法制得 N-乙基咪唑, 产率 92%, m. p. 67—8°C (文献值为 68—70°C^[4])。制得 1,3-二咪唑基丙烷, 为无色棱柱状产物, m. p. 183—183.5°C (文献值为 183°C^[5])。

N-对甲苯基咪唑。咪唑、新干燥过的 K_2CO_3 、铜粉、对溴甲苯一起回流 7.5 小时, 停止加热, 当降至 100°C 以下时, 加入乙醇, 趁热过滤, 滤液放置结晶, 收集晶体, 于乙醇中重结晶。产率为 54.4%, m. p. 103—104 (文献值为 105—107°C^[2])。

在同样条件下合成了 N-苯基咪唑, 产率 50%, m. p. 94—5°C (文献值为 91°C^[2])。

N-苯甲酰咪唑。咪唑钾、苯甲酰氯于 110°C 加热 1.5 小时, 将反应物倒入大量水中, 过滤收集固体, 用水洗涤, 在乙醇中重结晶, 产率 75%, m. p. 97—8°C (文献值为 98°C^[6])。

在同样条件下制得 N-氯乙酰咪唑, 产率 78%, m. p. 103—4°C。

3. 聚合反应

膨胀计法。将咪唑衍生物或其与 CCl_4 的 MMA 溶液加入膨胀计中, 抽真空通氮, 反复三次, 真空下熔封膨胀计, 置于恒温水槽中, 用 100w 钨灯持续光照。

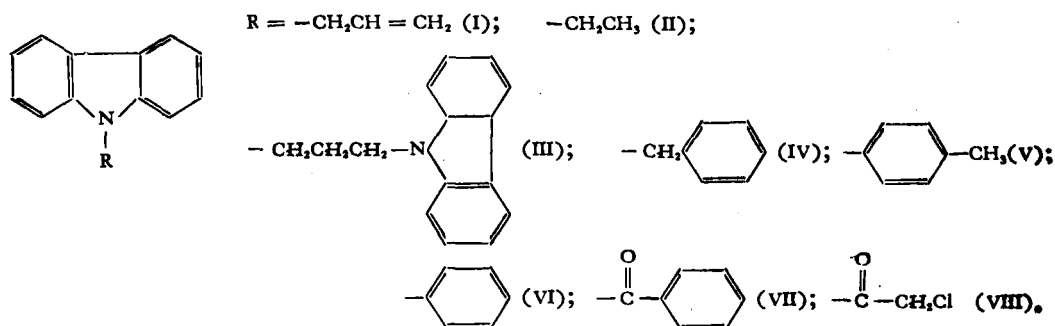
沉淀法。将定量的咪唑衍生物(或加 CCl_4)和 MMA 在避光下加入玻璃安瓿中, 抽空通氮反复三次, 真空下熔封安瓿, 置于恒温水槽中, 持续光照一定时间后取出, 于甲醇中沉淀, 得白色絮状物。产物用丙酮溶解、甲醇沉淀, 滤后用甲醇洗涤多次。产物于 50°C 真空干燥。

4. 紫外-可见光谱测定

将各 N-咪唑衍生物分别溶于 CCl_4 中, 配成 $1 \times 10^{-3}M$ 的溶液, 用岛津 300 型紫外-可见光谱仪记录谱线, 再将相同的溶液在自然光照不同时间后, 测定紫外-可见光谱。

结果与讨论

本文合成的八种 N-取代咪唑衍生物如下:



该八种衍生物及 N-乙烯基咪唑的 IR 和 NMR 谱相应的峰值见表 1。

关于用 CCl_4 引发 N-乙烯基咪唑的聚合反应过程, 文献^[7]有如下反应过程:

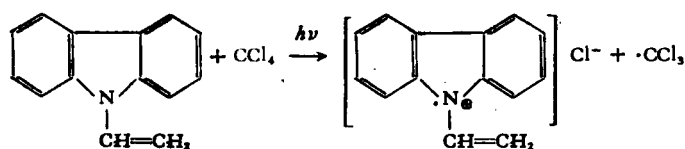


表 1 各 N-取代咪唑的 IR 和 NMR 峰值

R 基	IR (cm ⁻¹)		NMR (ppm)	
	咪 唑 基	N-取代基	咪 唑 基	N-取代基
I	3040, 1629, 1600, 1496, 759	1640, 1850, 1329, 1000, 937, 1454, 1328	8.0, 7.3	5.7, 5.0, 4.6
II	3040, 1606, 1597, 1484, 757	2960, 2920, 2870, 2850, 1470, 1452, 1380	8.1, 7.3	4.2, 1.3
III	3040, 1628, 1598, 1486	2930, 2870, 1468, 1330	8.0, 7.2	4.1, 2.2
IV	3040, 1626, 1597, 1483, 751	3020, 1455, 1329, 724, 697	8.0, 7.2	5.3
V	3040, 1610, 1597, 758	2900, 2840, 1479, 1450, 752	8.1, 7.2	2.4
VI	3040, 1596, 1506, 1479, 754	1363, 725, 696,	8.2, 7.4	7.4
VII	3060, 1599, 1479, 1442	3020, 1680, 1330, 1426, 708	8.0, 7.5	7.5
VIII	3052, 3000, 1490, 1478, 1444, 756	1220, 1694, 1336, 1412, 721	8.0, 7.4	4.7
-CH=CH ₂	3040, 1620, 1598, 1580, 757	1639, 1338, 1008, 966	8.0, 7.3	5.3

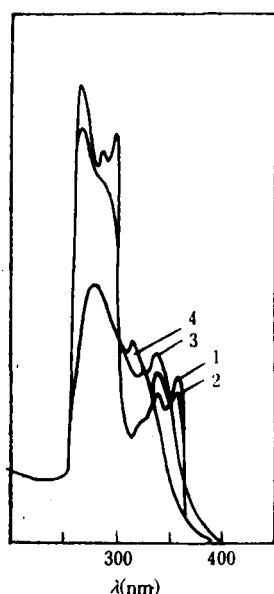
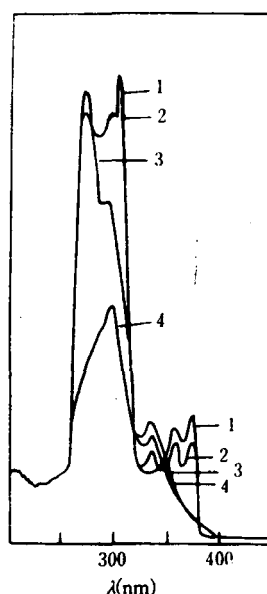


图 1 烯丙基咪唑的 UV 谱变化

曲线 1. 0 小时; 2. 2 小时 3. 26 小时; 4. 120 小时

图 2 乙基咪唑的 UV 谱变化
反应条件同图 1

本文利用该反应产生的活性中心, 引发 MMA 聚合。为了考察各衍生物与 CCl_4 的光化学反应是否与上述反应类似, 比较了光照前后的紫外-可见光谱。从各谱图中较典型的峰高变化来看, 大概可分为三类: 1. 随着光照时间延长, 长波长的峰的位置逐渐向蓝移。峰

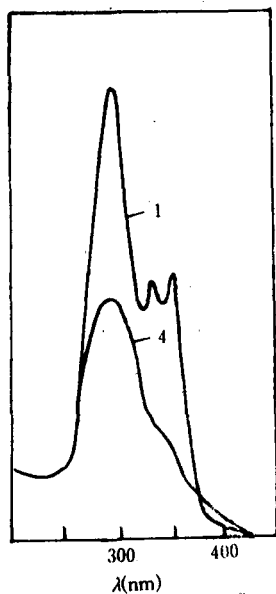


图3 苯甲酰咪唑 UV 谱变化
反应条件同图 1

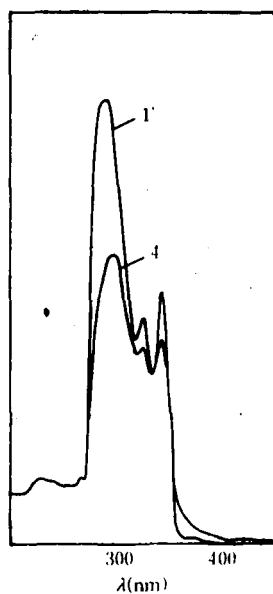


图4 乙酰咪唑 UV 谱变化
反应条件同图 1

表 2 咪唑衍生物于 CCl_4 中的 UV 谱峰值变化

R	$\lambda_{\max}$	反 应 时 间 (h)			
		0 (曲 线 1)	2 (曲 线 2)	26 (曲 线 3)	120 (曲 线 4)
I		264.5, 285, 330, 295.5, 344	266.5, 285, 295.5, 332.5, 343	366.5, 304.5, 333	279, 312.5
II		265, 290, 296, 333, 347	266.5, 285, 296, 315.5, 333, 347	265.5, 287.5, 315	289, 315
III		265, 295, 331.5, 345			280, 313
IV		265.5, 295.5, 329, 343.5			282.5
V		268, 284, 295.5, 330, 344		265, 324, 338	280
VII		280.5, 305, 317			282
VIII		272.5, 302.5, 314.5			282, 301, 314.5
$-\text{CH}=\text{CH}_2$		282.5, 293, 327, 340.5			279, 313

的个数减少。乙基咔唑、烯丙基咔唑、二咔唑丙烷等属于此类,与乙烯基咔唑一致,如图1、2所示。2. 长波长峰的强度迅速减少,最后变为带肩峰的单宽峰, N-苯甲酰咔唑属于这一类,如图3所示。3. 峰的个数和位置不变。N-氯乙酰咔唑属于此类,如图4所示。各衍生物在 CCl_4 中光照前后的紫外-可见光谱的峰值列于表2。表明它们在光照下都会发生光化学反应,但还不足以判断它们各按何种方式进行反应。

为了考察这些变化与它们作为单体聚合光敏引发剂的行为的联系,用动力学方法比较了它们对 MMA 的引发聚合活性。当单独使用各衍生物时,苯甲酰咔唑、烯丙基咔唑和氯乙酰咔唑有相近的引发活性,其余衍生物没有引发活性。结果见图5中曲线2、4、5。当它们各自与 CCl_4 组成双组分引发体系时,测定结果分三种情况:第一类,本身没有引发活性的衍生物,添加 CCl_4 以后,活性变得很高,如二咔唑丙烷、乙基咔唑、苯基咔唑、甲基苯基咔唑和苄基咔唑等属于这一类。第二类,原具有中等活性的 N-烯丙基咔唑,加进 CCl_4 之后,其活性也提高,与第一类的活性相近。上述二类各曲线集中,如图5曲线1。第三类,当加进 CCl_4 时,其引发活性不但没有提高,反而有微小降低,苯甲酰咔唑和氯乙酰咔唑属于此类,如图5曲线3、6。引发活性和光谱变化十分相近。表明第一类各衍生物

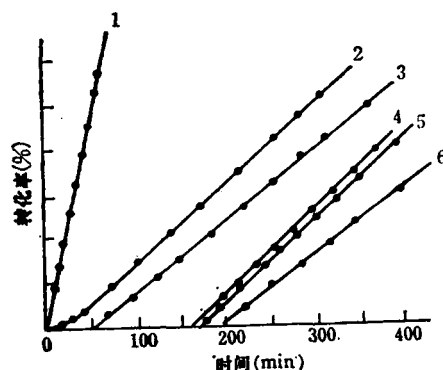


图5 咔唑衍生物引发 MMA 聚合的活性比较

[咔唑] = $1.0 \times 10^{-2} \text{M}$; [CCl_4] = $5.6 \times 10^{-2} \text{M}$; 60°C ; 100w 钨灯曲线 1. 烯丙基咔唑 + CCl_4 ; 2. 苯甲酰咔唑; 3. 苯甲酰咔唑 + CCl_4 ; 4. 烯丙基咔唑; 5. 氯乙酰咔唑; 6. 氯乙酰咔唑 + CCl_4 。

表3 聚合物分子量、转化率、元素分析及重复单元数*

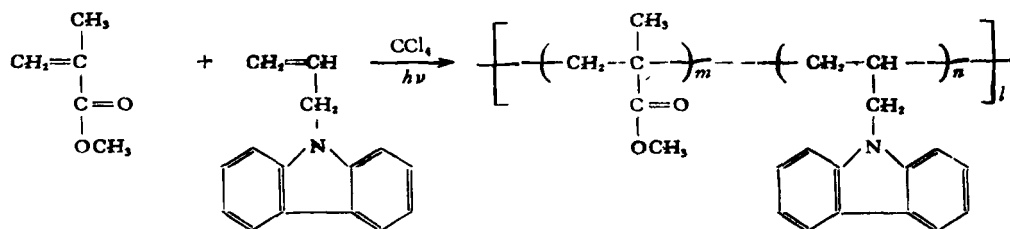
编 号	[MMA]/[烯 丙基咔唑] (mol 比)	$\bar{M} \times 10^{-4}$	转 化 率 (%)	元素分析(%)			计算的重复单元数		
				C	H	N	m	n	l
1	1.08	15.2	15.0	61.3	7.99	0.92	13	1	100
2	10.00	47.4	34.2	59.5	8.06	0.13	100	1	46
3	100.00	103.7	31.5						

* [CCl_4] = 0.01M; 60°C , 100w 钨灯, 6h.

均按上述反应,与 CCl_4 在一起形成活性中心。第三类则进行自身光分解反应,形成活性中心,介于中间类型的烯丙基咔唑,作了特别的考察。在 CCl_4 存在下,持不同数量的烯丙基咔唑加入聚合体系中,将 MMA 聚合产物作元素分析和分子量测定,数据如表3所列,

表明烯丙基咔唑用量增加时聚合产物分子量变小。其中 1 号样品的 IR 和 NMR 谱图都明显地表明聚合产物中有咔唑链节存在。

重复单元数按下列反应式计算:



上述结果表明, 烯丙基咔唑不但作为引发剂组分, 而且也作为单体参加了聚合反应。对于这种性质, 有待进一步研究。

参 考 文 献

- [1] 叶大镗、李贵华、陈正国、胡敏杰、张巧莲, 高分子通讯, 1984, (3), 223.
- [2] Waters, W. A. and White, J. E., *J. Chem. Soc., (c)*, 1968, 740.
- [3] Levy, Bruno, *Chem. Abst.*, 6: 1435.
- [4] Schumaker, Robert, *Fr.*, 1,527,778.
- [5] Lewis, I. K., Russell, G. B., Topsom, R. D. and Vaughan, J., *J. Org. Chem.*, 1964, 29, 1183.
- [6] Stevens, T. S. and Tucker, S. H., *J. Chem. Soc.*, 1923, 2140.
- [7] Chapiro, A. and Hardy, G., *J. Chem. Phys.*, 1962, 59, 993.

POLYMERIZATION OF MONOMERS INITIATED BY CARBAZOLE SYSTEM

II. Syntheses and Initiation Activity of Polymerization for Methyl Methacrylate of Carbazole Derivatives

YE Dakeng, LI Guihua, and LI Gengping

(Department of Chemistry, Wuhan University)

ABSTRACT

Eight N-substituted carbazole compounds had been synthesized by different methods. Their IR and NMR spectra were measured. UV spectra of their solution in CCl_4 were recorded. The photoinitiation activity of polymerization for methyl methacrylate with these compounds were estimated. Contents of N-allylcarbazole in polymers of methyl methacrylate were analysed.