

N-取代 N'-苯基哌嗪类化合物与硫杂蒽酮体系 光诱导电子转移引发聚合体系的研究*

杨国强 詹 羿 吴世康

(中国科学院感光化学研究所, 北京, 邮政编码: 100101)

摘 要

本工作对 N-苯基-N'-乙基哌嗪作为酮/胺光引发体系中组分之一的作用机制进行了研究。发现该特殊的胺类化合物虽包括二甲基苯胺和三乙胺两个部分, 但它和酮类相组合形成的光引发体系只有较低的光引发速率。对上述现象进行了讨论, 并通过加入酸类化合物使其中一个胺发生季胺盐化, 用以改进光引发效率来进一步证实文中所讨论的机制。

关键词 N-苯基-N'-乙基哌嗪、电子转移反应、光引发聚合、荧光猝灭、硫杂蒽酮

由酮/胺化合物组成的光诱导电子转移引发聚合体系已有广泛的研究^[1], 为选择有效的引发体系、一系列不同的胺类化合物包括芳胺和脂胺类化合物均被选用为研究对象进行比较。苯基哌嗪类化合物是一类特殊的胺类化合物, 如苯基乙基哌嗪就可看作为一种三级芳胺和另一种三级脂胺组合而成的化合物, 然而对这类化合物和酮组合构成的光引发体系的研究, 过去报道较少。苯基哌嗪曾与其它芳基结合组成了分子内带有三个发色团的化合物如: 苯基- β -萘甲基哌嗪^[2], 苯基苄甲基哌嗪及苯基蒽甲基哌嗪等^[3], 由于这类分子中的两个胺基可成为两个电子给体, 而联接的芳甲基则起到受体的作用, 因此它们可看作是一种 D-D-A 三元化合物。Weller^[4] 等认为: D-D-A 型三元激基复合物 (Exciplex) 的稳定性可因其正电荷在整个分子给体部分的非定域化而得以强化, 因此 Mes^[5] 认为对于苯基哌嗪类化合物所组成的 D-D-A 体系也会出现在两个氮原子间电子非定域化现象。如果说这种观点是正确的, 则作为与酮类化合物相组合的苯基哌嗪类化合物, 在经电子转移后, 哌嗪基内的电子将不能定域于某一确定的氮原子上而影响聚合引发反应的发生。为此我们合成了一组苯基哌嗪衍生物, 对其和硫杂蒽酮相组合时的光敏引发能力进行了研究和讨论。

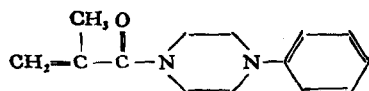
实 验 部 分

原料与合成:

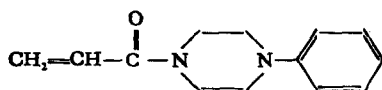
(1) 苯基哌嗪类衍生物的合成: 本工作合成的苯基哌嗪化合物有如下结构:

* 1990 年 7 月 14 日收到。

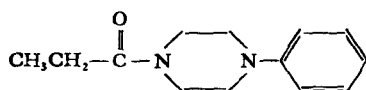
① 苯基哌嗪甲基丙烯酸酰胺 (MPP)



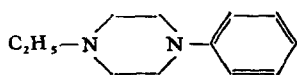
② 苯基哌嗪丙烯酸酰胺 (APP)



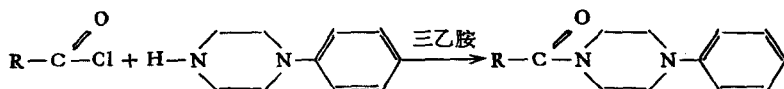
③ 苯基哌嗪丙酰胺 (PPP)



④ 苯基乙基哌嗪 (EPP)

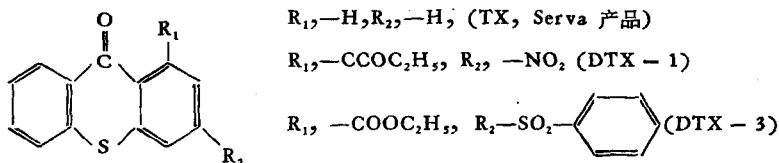


前三种是以相应酰氯在二氯乙烷溶液中与苯基哌嗪反应而成^[2],如下式:



EPP 的合成是通过苯基哌嗪和碘乙烷反应而成: 合成产物经核磁氢谱, 熔点等检测, 结构无误。

(2) 工作中所用硫杂蒽酮有如下结构:

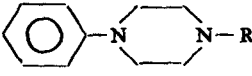
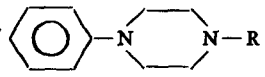


DTX-1 及 DTX-3 样品为 Ciba-Geigy 公司提供, 未作进一步纯化。

其余如茈为 Fluka 产品, 经重结晶纯化处理, N,N-二甲基苯胺为亨新化工厂产品, 经减压蒸馏后应用。工作中所用溶剂均为 AR 级试剂, 未作进一步纯化。

聚合反应速度的测定采用膨胀计法, 测定在 $30^\circ\text{C} \pm 0.1^\circ$ 的恒温水浴中进行。光源为 375 瓦高压汞灯, 并用截止型滤色片除去 350nm 波长以下的光。在进行速度测定前, 先

表 1 聚合反应的条件实验

体系的组成	经光照后 (105 分钟) 将溶液 倾入甲醇内的情况
MMA	无沉淀析出
MMA/ 	无沉淀析出
MMA/TX	略有沉淀
MMA/TX/ 	大量沉淀

将下列不同体系进行光照实验,以排除在本实验条件下 MMA 发生无敏化体系聚合的可能。

实验中苯基吖啶酮和 TX 均溶于二氯乙烷内,浓度同为 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 。各取 1.0ml 和 2.0ml 的 MMA 相混合,通高纯氮 20 分钟除氧,然后进行光照聚合。从上表结果可见,在所用实验条件下,可排除 MMA 在无敏化剂时发生聚合。

工作中所有吸收光谱和荧光发射光谱分别在 Hitachi 330 型紫外-可见分光光度计和 Hitachi MPF-4 型荧光光谱仪上测得。

结 果 与 讨 论

图 1 中列出了苝荧光被 MPP 猝灭的结果,可以看到: 随溶液中 MPP 浓度的增大,

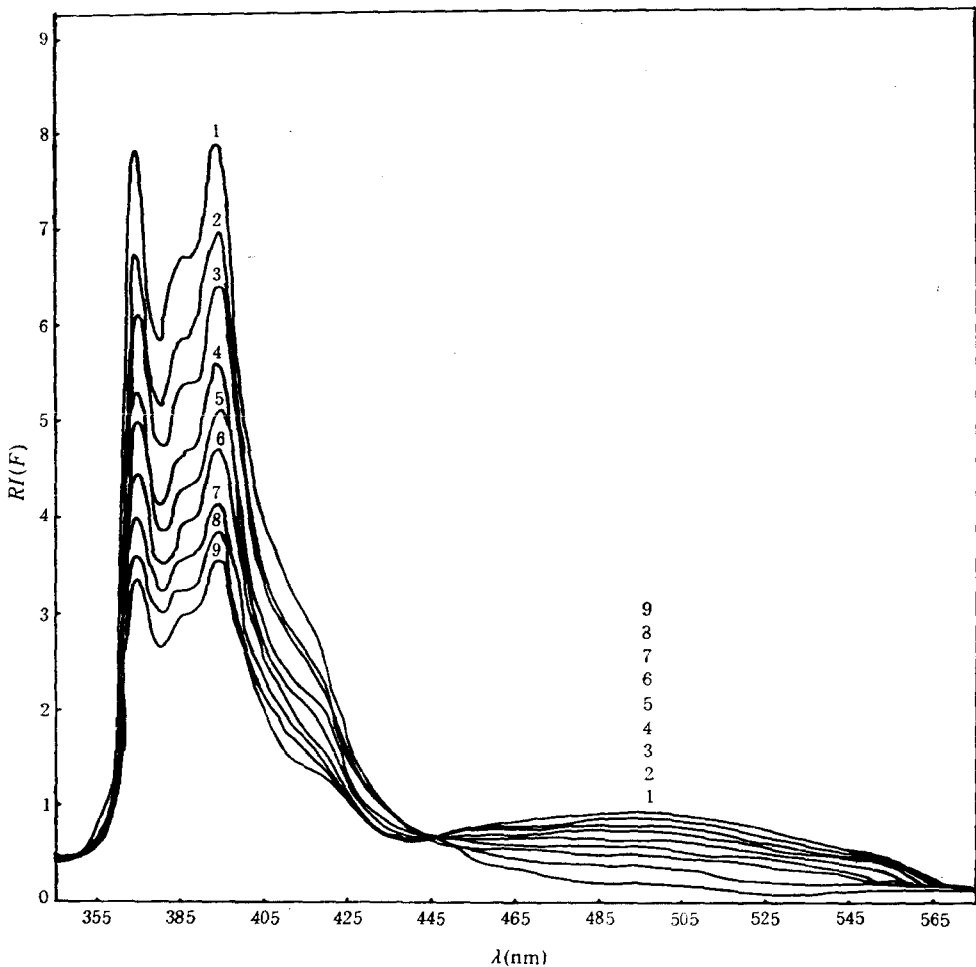


图 1 苝在 1,2-二氯乙烷溶液中的荧光光谱及引入 N-苯基-N'-甲基丙烯酰胺后的荧光猝灭
激发波长: 345nm; [苝]: $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$; 猝灭剂浓度 (mol/l): -1-0, -2- 1.67×10^{-3} ,
-3- 3.33×10^{-3} , -4- 5.00×10^{-3} , -5- 6.67×10^{-3} , -6- 8.33×10^{-3} , -7- 10.0×10^{-3} , -8- 1.17×10^{-2} , -9- 1.33×10^{-2} 。

芘荧光强度不断降低,同时在以波长 500nm 为中心处出现一新的无结构荧光发射峰。已知 MPP、APP 以及它们聚合物的吸收光谱中主要的特征吸收在 265nm 附近^[4],其峰尾最长可达 340nm,因此当以 345nm 波长光激发芘时,芘的荧光猝灭不能是能量转移所致,而应和芘与 MPP 间发生电子转移有关,长波处的无结构峰则可认为是生成的激基复合物的发光。将上列不同胺类化物分别对芘荧光作猝灭实验得到和图 1 相似的结果,不一一列出,但值得注意的是:按激基复合物的生成与否,可将胺类化物分为两组:

一、能观察到激基复合物生成者有:

MPP、APP、PPP 以及二甲基苯胺 (DMA);

二、不能观察到激基复合物生成者有:

EPP 和三乙胺 (TEA) (见图 2)。

在第一组化合物分子中哌嗪环上一个胺和羰基反应形成了酰胺结构,降低了给电子能力,它们只能通过分子中二甲基苯胺基给出电子并和芘形成 Exciplex。因此表现出和二甲基苯胺类似的光谱特性。但在第二组化合物中,TEA 不出现 Exciplex 是理所当然的,但 EPP 也观察不到激基复合物显然和 EPP 分子中存在两个可提供电子的胺类结构的特殊行为有关。表 2 中列出了由不同胺类化物猝灭芘荧光得到的 $k_q\tau$ 值和 k_q 值(按 $\tau_{\text{芘}} = 450\text{ns}$ 计算)。

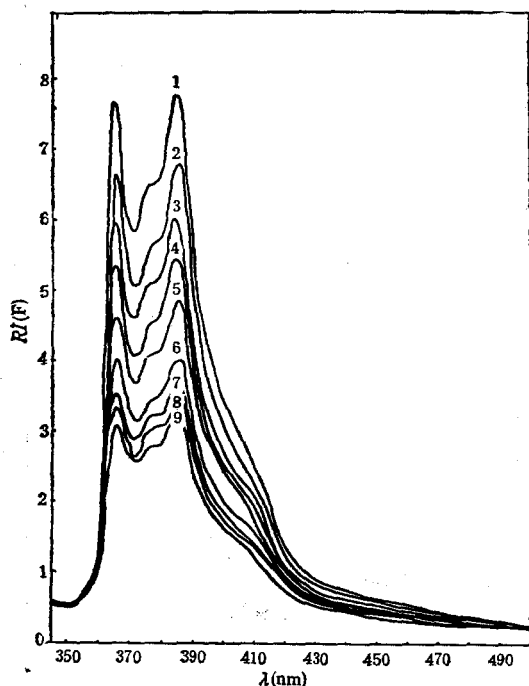


图 2 芘在 1,2-二氯乙烷溶液中的荧光光谱及引入 N-苯基-N'-乙基哌嗪后的荧光猝灭

激发波长: 345nm; [芘]: $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$; 猝灭剂浓度(mol/l): -1-0, -2- 1.67×10^{-3} , -3- 3.33×10^{-3} , -4- 5.00×10^{-3} , -5- 6.67×10^{-3} , -6- 8.33×10^{-3} , -7- 1.0×10^{-2} , -8- 1.17×10^{-2} , -9- 1.33×10^{-2} 。

表 2 不同胺类化合物猝灭芘荧光的 k_q 值

化合物	$k_q\tau(\text{l/mol})$	$k_q \times 10^{-8}(\text{l/mol} \cdot \text{s})$
DMA	240.0	5.33
EPP	105.6	2.35
APP	93.8	2.08
MPP	90.0	2.00
PPP	86.9	1.93
TEA	43.3	0.96

可以看出:除 DMA 的 k_q 值较大和 TEA 的较小外,其它四种含哌嗪结构的胺类化物 k_q 值基本相同,说明芘和不同哌嗪化合物分子间有着速度基本相同的第一步电子转移反

表 3 不同胺类化合物猝灭 TX 荧光的 k_q 值 (TX 的激发波长为 380nm, $\tau_{TX} = 1.7\text{ns}^{[6]}$)

化 合 物	$k_q\tau$ (l/mol)	$k_q \times 10^{-9}$ (l/mol · s)
DMA	6.53	3.84
EPP	4.05	2.39
APP	4.39	2.58
MPP	4.59	2.70
PPP	4.24	2.49
TEA	4.64	2.73

应。

对于硫杂蒽酮类敏化剂,由于它在极性溶剂中单重与三重激发态间能级的分离^[6],因此

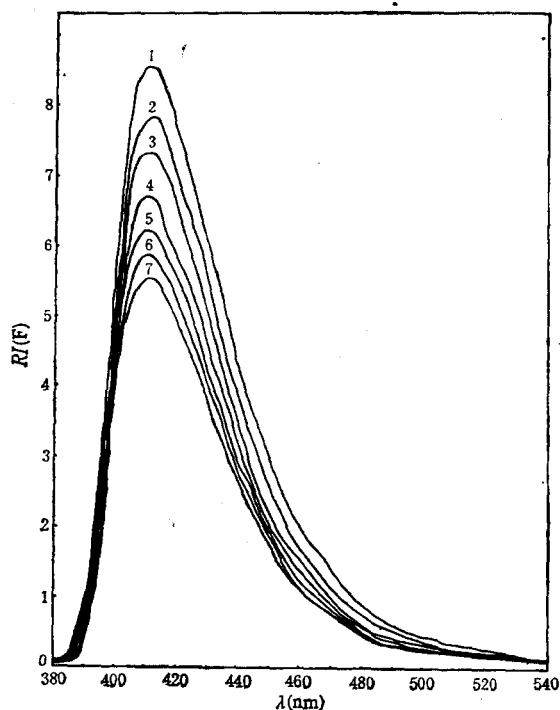


图 3 TX 在 1,2-二氯乙烷溶液中的荧光光谱及引入 PPP 后的荧光猝灭

激发波长: 370nm; [TX]: 2.0×10^{-4} mol/l; 猝灭剂浓度 (mol/l): -1-0, -2- 5.0×10^{-2} , -3- 1.2×10^{-1} , -4- 1.7×10^{-1} , -5- 2.2×10^{-1} , -6- 3.2×10^{-1} , -7- 3.7×10^{-1} .

对 DTX-3 言,由于分子中存在酯基等具有拉电子能力的基团,因而使作为电子受体的 DTX-3 有更强的接受电子的能力,使其引发速度增大,但是带有酯基及硝基等拉电子基团的 DTX-1,却只有很弱的引发能力,显然这是因硝基的存在引起的缓聚作用所致^[8]。

值得引起注意的是表 5 中列出的不同胺类化合物和 TX 构成的光引发体系的引发能力比较。

在适当波长光的激发下可以观察到较强的荧光,为此仍可用荧光猝灭方法来考察胺与 TX 间是否存在电子转移的问题 (TX 类吸收光谱参看文献 [7])。图 3 中列出了 TX 在二氯乙烷中的荧光被 PPP 猝灭的结果。它们的 k_q 值分别列于下表 3。

表中可见:除 DMA 的 k_q 值较大外其余几种带哌嗪环的胺类化合物和 TEA 都有相近的值,而且 k_q 值大小均在 10^9 量级,接近于扩散控制范围。表明胺类分子对 TX 荧光的猝灭是通过电子转移而发生的。

根据实验部分列出的条件以 TX 类化合物为敏化剂,不同哌嗪类化合物为电子给体,组成光引发体系用膨胀计法来测定不同体系对 MMA 的引发和聚合速度,得到如表 4 所列结果。

可以看出:不同的 TX 类敏化剂和同一胺类化合物相组合引发 MMA 时,其引发能力有下列次序:

DTX-3 > TX > DTX-1 (见图 4)

表 4 不同胺类化合物和不同 TX 化合物组成的光引发体系引发 MMA 速度 (R_p) 的比较

化 合 物	DTX-3 $\times 10^{-3}(\text{mol/l} \cdot \text{s})$	TX $\times 10^{-3}(\text{mol/l} \cdot \text{s})$	DTX-1 $\times 10^{-3}(\text{mol/l} \cdot \text{s})$
DMA	11.82	7.15	0.01
MPP	10.64	6.01	0.74
PPP	9.14	5.38	0.03

表 5 TX 和不同胺组成体系的光引发聚合 MMA 的 R_p 值 ($\times 10^{-3}\text{mol/l} \cdot \text{s}$)

聚合体系	R_p	聚合体系	R_p
DMA/TX	7.154	APP/TX	5.744
DMA/TEA/TX	6.893	PPP/TX	5.379
TEA/TX	6.319	EPP/TX	5.118
MPP/TX	6.006		

表中可以看出:带哌嗪基的化合物作为电子给体和 DMA 相比都只有较小的 R_p 值,特别是结构类似于组合 DMA 和 TEA 的 EPP 化合物,其 R_p 值不仅小于 DMA 或 TEA 单独和 TX 相组合的体系,小于 DMA/TEA/TX 两者的混合体系,而且还小于表中所有其它的胺类化物,处于末位。对于这一结果以及前述的 EPP 对苝荧光猝灭中的反常现象,显然与 EPP 化合物的特殊行为有关。已知由酮类化合物和胺组成的光引发体系经光激发后是通过电子转移及质子转移两个步骤生成自由基、引发单体聚合的^[2]。但在发生电子转移形成 Exciplex 后除可通过质子转移形成自由基外尚有下列两种可能的途径^[3]:即:

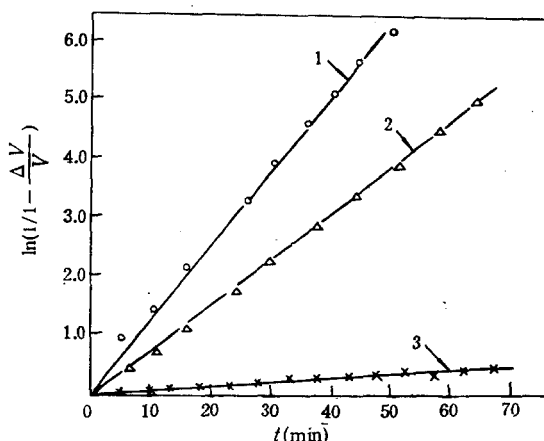
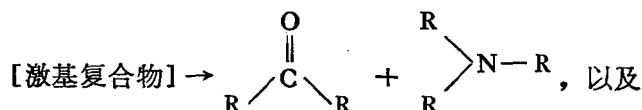
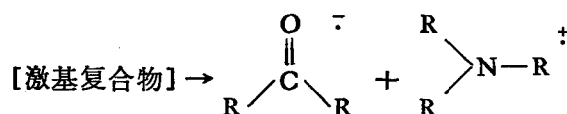


图 4 不同硫杂蒽酮和 APP 组合光敏引发 MMA 聚合的动力学结果。-1-DTX-3, -2- TX, -3- DTX-1.

1. 生成的电子转移激基复合物回复到酮和胺的基态:

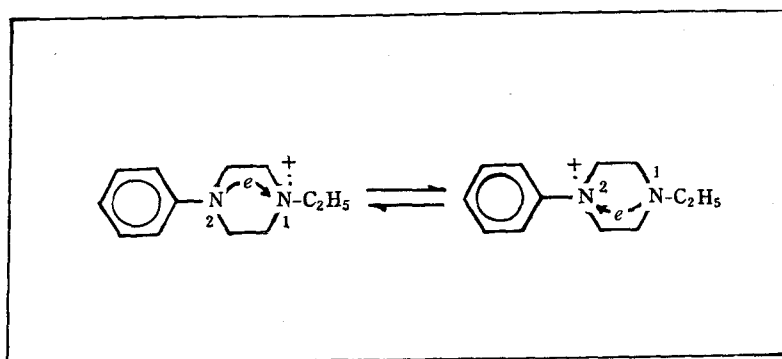


2. 生成不易发生转移质子的离笼的离子自由基:



上列的三种途径都是可能的,其间还存在着相互的竞争。作为一种良好的光引发体系应尽量避免后两种过程的发生,或避免它们的速度大于前者,亦即应使产生自由基的质子转

移过程尽可能的大。已知 EPP 分子中存在两种可作为电子给体的胺类化物,当其中一种胺作为电子给体和激发的分子 TX 间发生电子转移形成正离子自由基时,另一胺则可经后续的电子转移反应使前者回复到原来的状态而自身形成了另一新的正离子自由基,如下式:



这种反复的转移使电子不能定域于某一确定的氮原子上,严重地影响质子转移的发生,而导致引发效率的降低。考虑到如将 EPP 分子中一个胺基和酸作用生成季胺盐结构,则可达到破坏上述分子内胺基间电子往复转移的目的,有利于质子转移进行,于是在 EPP/TX 体系中引入适量的醋酸组成 EPP/TX/HAC 体系得到如下结果:

表 6 在 EPP/TX 体系中引入醋酸对 R_p 值的影响

引 发 体 系	R_p ($\times 10^{-3}$ mol/l · s)
EPP/TX	5.118
EPP/HAC/TX 1:0.95	5.483
EPP/HAC/TX 1:2.5	4.596

可以看到当 EPP/TX 体系中引入约 1/2EPP 当量的 HAC 时 R_p 确有所增高,达到了和胺-酰胺相组合的 PPP/TX 所组成体系的 R_p 值.虽然因加酸成盐后分子内生成能吸引电子的正电荷会影响它作为良好的电子给体,然而其引聚效率仍大于未成盐的 EPP,说明 EPP 分子中噻唑环上电子的非定域现象确是严重地影响体系进行质子转移的速度,造成引发效率降低,至于在 EPP/TX 体系中加入的 HAC 当量数大于 1 时,其引发速度更低也是合理的,这是由于胺的充分季胺盐化使该化合物提供电子能力完全丧失,它所以还能引发聚合反应,主要是和 TX 分子在激发时发生了提氢反应生成自由基有关.由于这并非是一电子转移过程,因此其引聚速度应低于所有存在有电子转移的光引发体系.

致谢 本工作承北京大学化学系李福绵教授提供原料并进行有益讨论,作者等深表谢忱.

参 考 文 献

- [1] Ledwith, A., *J. Oil Colour. Chem. Assoc.*, **1970**, 59, 157.
[2] 陈双基、李福绵, 高分子学报, **1989**, (5), 628; 高分子学报, **1989**, (4), 503.
[3] Mes, G. F., Van Ramesdonk, H. J., and Verhoeven, J. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 1335.
[4] Liu, J. X., Zhou, Q. F. and Xu, H. J., *Chem. Soc., Phys. Lett.*, **1988**, 146, 382; Liu, J. X., Yu, Q., Zhou, Q. F. and Yu, H. J., *J. Photochem. Photobiol., A: Chemistry*, **1989**, 49, 143.
[5] Beens, H., Weller, A., *Chem. Phys. Lett.*, **1968**, 2, 140.
[6] Dalton, J. C. and Montgomery, F. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 6230.
[7] 吴世康, Burr, D. and Fouassier, J. P., 物理化学学报, **1990**, 6, 334.
[8] Inamoto, N. and Simamura, O., *J. Org. Chem.*, **1958**, 23, 408.
[9] Rabek, J. F., Mechanism of Photophysical Processes and Photochemical Reaction in Polymers', John Wiley & Sons, New York, **1987**, 270.

A STUDY ON THE PHOTOINDUCED ELECTRON TRANSFER INITIATION POLYMERIZATION OF MMA BY SYSTEM OF N-SUBSTITUTED N'-PHENYLPYPERAZINE AND THIOXANTHONE

YANG Guoqiang, ZHAN Yi and WU Shikang

(Institute of Photographic Chemistry, Academia Sinica, Beijing, Code: 100101)

ABSTRACT

In this work, the action mechanism of N-ethyl-N'-phenylpiperazine-one of components in the photo-initiation system has been studied. It was found that the titled amine in which although dimethyl aniline and triethyl amine both were contained, possesses less efficiency of photoinitiation while it was composed with ketone as an initiated system. This phenomenon was discussed and the mechanism was further confirmed by the addition of acid for promoting of photoinitiated efficiency by the quaternary ammoniation of one of amines in piperazine.

Key words N-Ethyl-N'-phenyl piperazine, Electron-transfer Reaction, Photo-initiated Polymerization, Fluorescence Quenching, Thioxanthone