

利用荧光探针技术研究氧鎓盐光引发 丁基乙烯基醚的阳离子聚合*

姜永才 陈彤 吴世康

(中国科学院感光化学研究所,北京,邮政编码:100101)

摘 要

本工作合成了一组带不同取代基的氧鎓盐化合物,并对它们的荧光寿命、荧光量子产率以及用丁基乙烯基醚(BVE)进行猝灭的荧光猝灭常数进行了测定,发现带拉电子基的氧鎓盐化合物和 BVE 间存在着较强的相互作用,相反,推电子基的引入则减弱了这种影响,表明反应具有电子转移性质。由于在 BVE 的聚合过程中,被猝灭的氧鎓盐荧光会因 BVE 聚合、双键减少而使氧鎓盐荧光逐步恢复。因此利用这一现象作为荧光探针,考察了氧鎓盐光引发 BVE 的阳离子聚合过程。文中还对氧鎓盐光引发 BVE 聚合的机理进行了初步讨论。

关键词 氧鎓盐、阳离子聚合、电子转移反应、丁基乙烯基醚、电荷转移络合物(CTC)

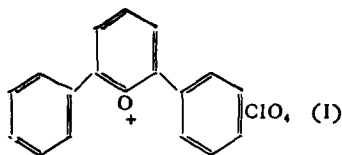
氧鎓盐(pyrylium salt)在杂环化学中是一类重要的化合物。它的化学反应的多样性在杂环有机中是颇具代表性的^[1]。由于在苯环内引入氧原子所引起的扰动大于其他杂原子的引入(按电负性: $O^+ > NR^+ > N > CR$),使环上的电荷定域化,降低了分子的共振能,然而它的共振能仍足以使之在酸性水溶液中稳定存在,但是在某些亲核的攻击下也能使之开环。由于在 2,4,6 位显示有较高的正电性,因此许多反应都是通过这些位置,特别是通过 2 或 6 位(α 位)的初级亲核攻击而发生^[2]。氧鎓盐还可在光化学的电子转移反应中作为电子受体而与许多电子给体化合物形成电荷转移络合物,因此氧鎓盐有着一系列不同的用途^[3-4]。近年来利用不同鎓盐类化合物作为阳离子光聚合反应的引发剂受到广泛重视,对于氧鎓盐,虽在 60 年代^[5]曾有人对它作为阳离子聚合的引发剂进行过初步研究,但长期来这一方面的研究报道甚少,为此,本工作合成了一组不同结构的该类化合物,利用体系荧光变化作为探针研究它们的光引发聚合行为,此外还对反应的机理进行了初步讨论。

实 验 部 分

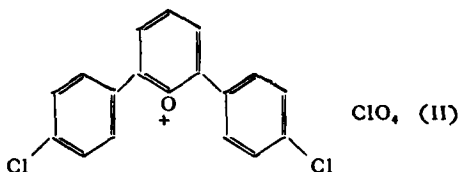
本工作合成了下列三种不同结构的氧鎓盐:

* 1990 年 9 月 23 日收到;国家自然科学基金资助项目。

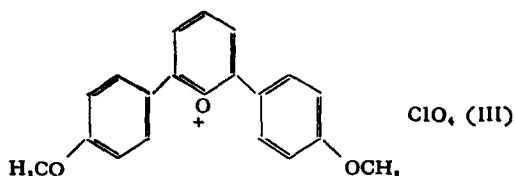
1. 2,6-二苯基氧鎓盐:



2. 2,6-二(对氯代苯基)氧鎓盐



3. 2,6-二(对甲氧基苯基)氧鎓盐



合成方法是按 Dorofeenko^[5]等提出的以二取代苯乙酮和一克分子原甲酸三乙酯在高氯酸存在条件下反应而成。产物以冰醋酸重结晶纯化,产率约 80%。产品用元素分析等法检测表明结构无误。

工作中以丁基乙烯基醚为单体,用常规方法纯化处理,并经减压蒸馏后使用。实验中用各种溶剂均系分析纯试剂,未作进一步纯化。

荧光光谱和吸收光谱分别在日立 MPF-4 型荧光光谱仪和日立 320 型紫外可见分光光度计上测得。荧光寿命则在 Horiba NAES-1100 型单光子计数仪上测定。

氧鎓盐的氧化还原电位在国产 79-1 型伏安分析仪上测得。以四丁基铵高氯酸盐为支持电解质。以碳棒、铂丝为工作电极及对电极, Ag/AgCl 为参考电极,在氮气保护下测得三种氧鎓盐的还原电位分别为: (I) -0.18 、(II) 0.41 、(III) -0.39 V。

光聚合反应速率的测定是在荧光光谱仪上进行的。以 150 瓦氙灯为光源,通过单色光器的单色光 (20nm 狭缝)照射样品,然后测定样品荧光强度的变化来监视聚合过程。

结果与讨论

合成的三种氧鎓盐在二氯乙烷溶液中的吸收光谱和荧光光谱列于图 1 及图 2。可以看出三种化合物均有较宽的吸收范围,它们的几个吸收峰值波长及相应的克分子消光系数列于表 1,其他光物理数据如:荧光的峰值波长,荧光寿命以及荧光量子产率(以硫酸奎宁溶液为标准 $\phi_f = 0.51$)等均列于表 2。

从表 2 可以看到化合物 II、III 的吸收与荧光峰值波长都有明显红移,这是因在 2,6-二苯基氧鎓盐分子中引入氯基和甲氧基所致。考虑到丁基乙烯基醚的富电子特性,常可用作电子给体,因此当它和作为电子受体的氧鎓盐混合时,会因两者间发生光诱导电子转移而使氧鎓盐猝灭,实验结果证实这一看法,图 3 为三种氧鎓盐荧光被 BVE 猝灭的 Stern-

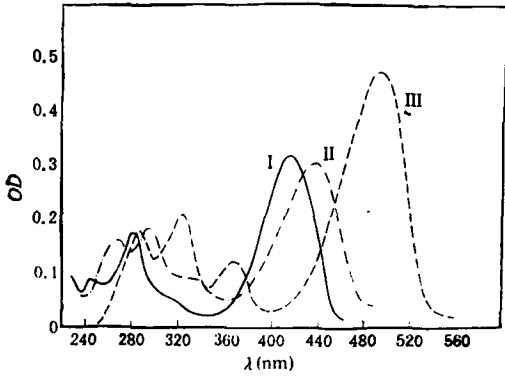


图1 氧镧盐溶液的吸收光谱
溶剂: 1,2-二氯乙烷;浓度: 1.1×10^{-3} mol/l

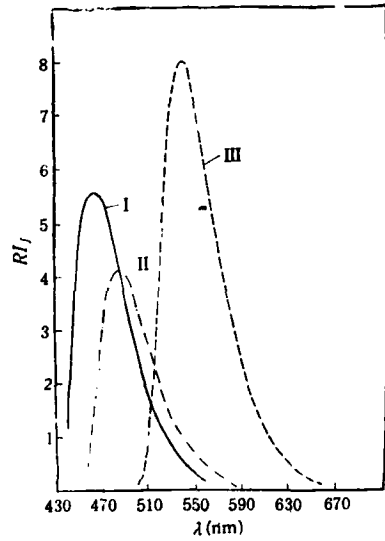


图2 氧镧盐溶液的荧光光谱
溶剂: 二氯乙烷;浓度: 1.1×10^{-3} mol/l;
激发波长 nm: I-420, II-440, III-490

表 1 几种氧镧盐溶液吸收光谱的峰值波长及其克分子消光系数

镧盐化合物	峰值波长 (nm)/克分子消光系数 (l/mol·cm)
I	412/29000;280/15400;240/8100
II	430/28000;320/8200;295/17000;265/14500
III	490/43000;370/11000;325/19000;285/16300

表 2 几种氧镧盐的有关光物理数据

镧盐化合物	荧光峰值波长 (nm)	荧光量子产率	荧光寿命 (ns)
I	460	0.55	3.6
II	480	0.51	3.1
III	535	0.57	4.5

Volmer 图。按图中直线斜率 ($k_q \tau_f$) 和测得的荧光寿命 τ_f 可以算出三种氧镧盐荧光被 BVE 猝灭的速度常数 k_q 值。它们分别是: I: 7.1×10^{10} , II: 1.6×10^{11} , III: 2.2×10^{10} 。猝灭速度按: II > I > III 的次序减小是由于 II 中氯原子的存在, 提高了它作为电子受体的能力以及 III 中甲氧基的存在减弱了它获得电子的能力所致, 这一次序和三种氧镧盐的还原电位变化的次序相同。按照 Rehm 和 Weller 公式^[6], 可以算出三种氧镧盐和 BVE 间发生光诱导电子转移过程中自由能的变化 ΔG 。

$$\Delta G = E_{ox} - E_{r,d} - \Delta E_{0,0}$$

式中 E_{ox} 和 $E_{r,d}$ 分别为 BVE 的氧化电位和氧镧盐的还原电位, $\Delta E_{0,0}$ 则为氧镧盐的单重态能级。计算的结果是: $\Delta G_{(I/BVE)} = -1.36V$, $\Delta G_{(II/BVE)} = -1.84V$, 及 $\Delta G_{(III/BVE)} = -0.76V$, 这一次序和上列次序完全一致。此外所有的 ΔG 值均为负值, 表明在光照

下上列化合物间的电子转移反应均能自发进行。

已知 BVE 是典型的阳离子聚合单体，它只能用阳离子引发剂引发聚合。当我们在白光下将少量氧镧盐 (I) 与 BVE 相混合。反应可立即发生并有热量释出使试管 变 热，同时 BVE 溶液粘度增大表明聚合反应已经发生。值得注意的是当氧镧盐的二氯乙烷溶液和 BVE 混合时，原来氧镧盐溶液所具有的荧光(兰绿色)立即消失，但随着聚合反应的进行消失的荧光会重新出现。这是由于被 BVE 猝灭的荧光随着 BVE 的聚合，双键的不断消失从而使猝灭作用不断减少所致^[7]。因此可利用这一现象来考察不同氧镧盐光诱导 BVE 聚合的速度，所得结果列于图 4,5。图 4 中列出的是在 15% BVE 的二氯乙烷溶液中，在 -15℃ 下，加入不同量的氧镧盐 (I) 后，以波长为 411nm 的光照射时，体系相对荧光强度随时间的变化，可以看到体系在经过一诱导期后，荧光强度随聚合的进行而不断增大最后达到一定值而结束。在阳离子聚合中诱导期的存在是常见的现象^[8]，一般认为和溶剂中存在的微量杂质有关。镧盐

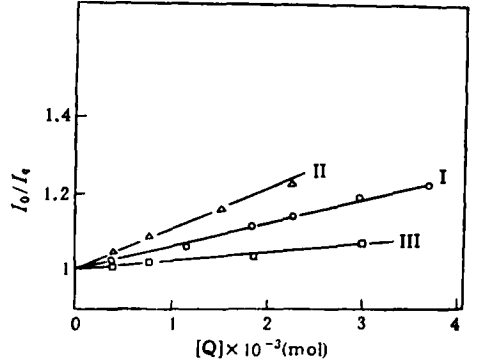


图 3 氧镧盐荧光被 BVE 猝灭的 Stern-Volmer 图

4 中列出的是在 15% BVE 的二氯乙烷溶液中，在 -15℃ 下，加入不同量的氧镧盐 (I) 后，以波长为 411nm 的光照射时，体系相对荧光强度随时间的变化，可以看到体系在经过一诱导期后，荧光强度随聚合的进行而不断增大最后达到一定值而结束。在阳离子聚合中诱导期的存在是常见的现象^[8]，一般认为和溶剂中存在的微量杂质有关。镧盐

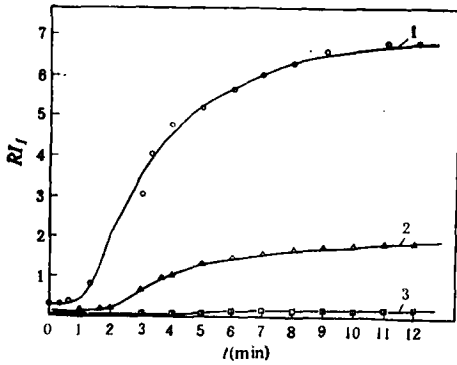


图 4 荧光监测氧镧盐 (I) 引发 BVE 的聚合反应过程，改变 (I) 的用量
 浓度 (mol/l): 1-[I] = 2.17×10^{-4} , 2-[I] = 1.59×10^{-4} , 3-[I] = 0.80×10^{-4} ; 15%BVE-二氯乙烷溶液;光源: MPF-4 单色光器; $\lambda = 411$ nm;狭缝 20nm;监测波长: 470nm

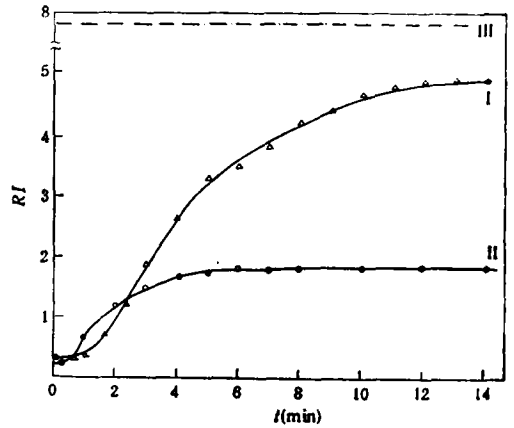


图 5 荧光监测不同氧镧盐引发 BVE 光聚合反应过程
 氧镧盐浓度 (mol/l): 2×10^{-3} , [BVE] = 1.24×10^{-2} ; 溶剂: 1,2-二氯乙烷

的浓度愈低诱导期愈长，表明杂质是和受激镧盐相作用而被消耗掉了。待杂质分子消耗殆尽聚合反应开始。从图中可以看出当氧镧盐浓度很低时，不能引发 BVE 聚合，而镧盐的荧光则因 BVE 的大量存在而被完全猝灭。图 5 中比较了三种氧镧盐在相同条件下光照引发 BVE 聚合的速度，可以看到无论是比较诱导期的长短或聚合速度的快慢，都是 (II) 优于 (I)，即 (II) 有着较短的诱导期和较快的聚合速度，相反，(III) 在相同条件下，荧光未

可用作压敏橡胶。本工作所得聚合物经上式计算 K 值为 35 左右, 为粘性液体, 和文献报道的聚合物形态相一致。

研究表明: 1. 氧鎓盐可以和 BVE 在光诱导下发生电子转移和电荷分离过程, 进而引起 BVE 的阳离子聚合得到聚丁基乙烯基醚。2. 氧鎓盐所带取代基对氧鎓盐作为引发剂的引发效率有较大影响, 带有拉电子基的氧鎓盐有较高效率, 反之带推电子基者则效率很低, 以至不能引发 BVE 聚合。3. 氧鎓盐的荧光猝灭和‘再现’可以用作为一种探针用以研究 BVE 的聚合过程。

致谢 我所吴国璋同志帮助测定还原势, 秦立同志帮助测定荧光寿命, 在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] Katritzky, A. R., "Pyrylium salts: Synthesis, Reactions and Physical Properties" *Advances in Heterocyclic Chemistry, Supplement 2, 1982*
- [2] Wintgens, V., Pouliquen, J., Simalty, M., Kossanyi, J., *J. Photochem.*, 1984, 26, 131
- [3] Balaban, A. T., "New trends in Heterocyclic Chemistry" Mitra, R. B., Ayyanger, N. R., Gogte, V. N., Acheson, R. N., Cromwell, N., ed.) Elsevier Amsterdam, 1979, p79
- [4] Bawn, C. E. H., Carruthers, R., Ledwith, A., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1965, 522
- [5] Mezheritskii, V. V., Dorofeenko, G. N., *Khim. Geterosiki. Soedin.*, 1970, sb. 2, 232
- [6] Rehn, D., Weller, A., *Isr. J. Chem.*, 1970, 8, 259
- [7] Wu, S. K., Jiang, Y. C., Li, F. M., Feng, X. D., *Polymer Bulletin*, 1982, 8, 275
- [8] Braun, D., Cherdron, H., Kern, W., "Techniques of Polymer synthesis and Characterization" John Wiley 1972
- [9] Fikentschev, H., *Cellulose Chemie*, 1932, 13, 60

PHOTO-INITIATED CATIONIC POLYMERIZATION OF BUTYL VINYL ETHER (BVE) BY PYRYLIUM SALTS

JIANG Yongcai, CHEN Tong, WU Shikang

(*Institute of Photographic Chemistry, Academia Sinica, Beijing, Post code: 100101*)

ABSTRACT

A group of pyrylium salts with different substituents has been synthesized in this work. Their fluorescence life time, quantum yield and quenching constant by BVE have also been measured. It was found that a strong interaction was observed between BVE and pyrylium salt which contains an electron-withdrawing group, and contrary, the introduction of electron-repulsive groups to the pyrylium salt will decrease this effect. It indicated that these reactions possess the characteristic of electron transfer. Because, the amount of double bond of BVE decreases in the process of BVE polymerization, therefore, in the same time the quenched fluorescence of pyrylium salt can be recovered gradually. This phenomenon may be used as a probe for studying the process of photo-induced initiated cationic polymerization of BVE. A preliminary mechanism for the photo-initiated polymerization of BVE by pyrylium salt was also discussed.

Key words Pyrylium salts, Photo-polymerization, Cationic polymerization. Electron-transfer reaction, Butyl vinyl ether, Electron-transfer complex