

芳酮季铵盐光产碱剂的合成与表征^{*}

钟 荣, 杨建文, 曾兆华, 陈用烈
(中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275)

摘 要: 以苯乙酮、对甲氧基苯乙酮、萘乙酮、4 甲基二苯甲酮生色团为母体, 杂环叔胺三亚乙基二胺、吡啶、3 甲基吡啶和四苯硼盐为原料, 合成了 12 个四苯硼季铵盐光产碱剂, 产物经熔点测量、元素分析、FT IR、¹H NMR 表征, 考察了其吸收光谱等特性。

关键词: 芳酮; 季铵盐; 四苯硼盐; 光产碱剂; 合成

中图分类号: O 631.22 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2006) 01-0053-05

近 30 年来, 光固化技术因其具有快速、节能、环保等优点得到迅速发展。光固化体系通常包含光固化树脂, 光引发剂及其它助剂, 目前所使用的光引发剂包括自由基光引发剂和阳离子光引发剂 (又名光产酸剂) 两大类^[1,2]。光产酸 (碱) 剂即在光辐射作用下能产生酸 (碱) 性物质的化合物, 光产酸剂早已实现了商业化, 广泛应用于涂料及微电子领域^[3], 而光产碱剂 (PBG) 作为一种新型的光引发剂则研究较少, 尚未实现商业化。由于光产碱剂产生的碱能解决光产酸剂在光辐射后产生强酸在应用时产生的不足, 引起了人们的关注^[4-6]。

在已知的光产碱剂钴氨络合物、氨基甲酸酯、脲基酯、甲酰胺、三苯基甲醇中, 季铵盐型光产碱剂性能尤为独特, 国内尚未见相关报道, Neckers 小组在季铵盐型光产碱剂做了一些工作^[7-9]。本文通过三步法合成了含 4 种不同生色基团的 12 种芳酮四苯硼季铵盐光产碱剂并研究了其吸收性能。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

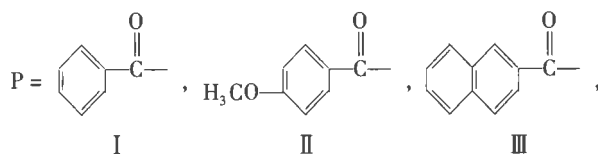
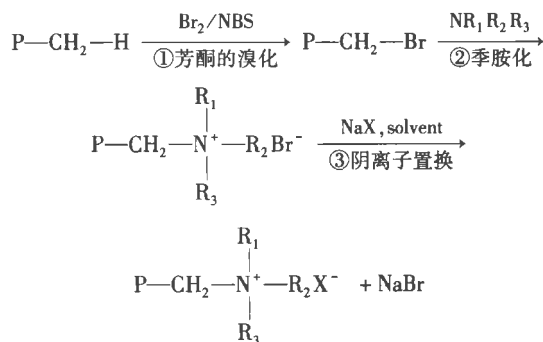
Elementar Vario EL 元素分析仪; VARIAN NOVA-500 型超导核磁共振仪, CDCl₃ 作溶剂, TMS 内标; Nicolet FT-IR 210 红外分光光度计, KBr 压片; WRS-1B 数字熔点仪。

4 甲 氧 基 苯 乙 酮 (4-methoxyacetophenone), ACROS; 2 萘 乙 酮, Aldrich; 3 甲 基 吡 啶 (AR), Merck; 三亚乙基二胺, Aldrich 使用前未经处理; 苯乙酮 (AR), 广州化学试剂厂, 氯化钙干燥处理; 4 甲基二苯甲酮 (AR), 江苏金坛花山化工厂, 无水

乙醇重结晶, 广州化学试剂厂; 无水乙醇 (AR), 广州化学试剂一厂, 五氧化二磷干燥, 重蒸; 液溴 (AR), 广州化学试剂厂; 吡啶 (AR), 无水碳酸钠处理, 广州化学试剂厂; 四氯化碳 (CP), 重蒸, 天津医药化学公司; 正己烷 (AR), 沈阳试剂一厂; 丁酮 (AR), 重蒸; 四氢呋喃 (AR), 广州化学试剂厂, 重蒸; 四苯硼钠 (AR), 广西西陇化工厂; 四氟硼钠 (AR), 广州化学试剂厂, 重结晶。

1.2 化合物的合成

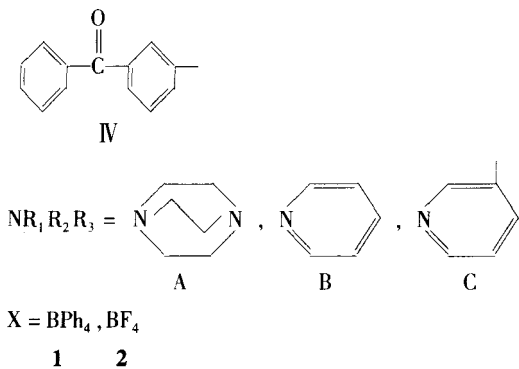
1.2.1 合成路线 季铵盐光产碱剂由生色团、胺、阴离子等三部分组成, 其中生色团 (P) 为苯甲酰亚甲基 (I)、4 甲氧基苯甲酰亚甲基 (II)、苯甲酰亚甲基 (III) 或 4 苯甲酰苄基 (IV); 胺 (NR₁R₂R₃) 分别采用叔胺三亚乙基二胺 (A)、吡啶 (B) 或 3 甲基吡啶 (C); 阴离子 (X) 则为四苯硼阴离子 (1) 或四氟硼阴离子 (2)。合成路线如下所示:



* 收稿日期: 2005-05-26

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (60378029); 广东省自然科学基金资助项目 (011104)

作者简介: 钟荣 (1972年生), 男, 博士生; 通讯联系人: 曾兆华; Email: ceszhi@zsu.edu.cn



1.2.2 制备方法

(1) 溴化^[10]。以 II-B-Br 为例, 称 15 g 对甲氧基 α -苯乙酮, 溶于 100 mL 甲醇, 倒入三口瓶中; 移取 5 mL 液溴, 溶于 50 mL 甲醇, 逐滴加入到对甲氧基 α -苯乙酮甲醇溶液中, 冷却搅拌, 滴加速度为溴的颜色消失后再滴加, 滴完后继续反应 6 h, 减压蒸去 3/4 溶剂, 冷却, 过滤, 收集固体, 用无水乙醇重结晶, 干燥得产品 17.6 g。化合物 I-B-Br、III-B-Br、IV-B-Br 的合成方法与 II-B-Br 相似。

(2) 季铵盐溴化物的合成。以 II-B-Br 为例, 称 2.25 g II-B-Br 溶于 100 mL 四氢呋喃, 倒入圆底烧瓶中, 缓慢滴加 50 mL 溶有 2 mL 吡啶的无水乙醇溶液, 搅拌, 滴完继续搅拌 2 h, 有白色固体析出, 过滤, 固体用无水乙醇重结晶, 干燥得白色针状晶体 II-B-Br。通过改变生色团 (I, II, III) 和胺基 (A, B, C) 可得到其它各种季铵盐溴化物。

(3) 季铵盐光产碱剂的合成。以 II-B-1 为例, 称 1.5 g 所得季铵盐溴化物 II-B-Br 溶于 75 mL 无水乙醇, 倒入圆底烧瓶中, 缓慢滴加 25 mL 溶有 1.7 g 四苯硼钠的无水乙醇溶液, 室温搅拌, 10 min 后白色沉淀产生, 溶液变浑浊, 滴完后继续搅拌 1 h, 过滤, 收集沉淀, 用丙酮重结晶, 得白色固体 II-B-1。利用类似方法, 对其它季铵盐溴化物分别用四苯硼钠或四氟硼钠处理, 得到其余各种季铵盐光产碱剂。

表 1 为中间体生成季铵盐光产碱剂的产率与其熔点参数, 各化合物外观均为白色固体。

表 1 光产碱剂的产率与熔点

Tab. 1 Yields and physical properties of compounds PBG s

PBG s	y %	θ_{mp} / $^{\circ}\text{C}$	PBG s	y %	θ_{mp} / $^{\circ}\text{C}$
I A-1	77.5	208~210	III A-1	77.3	210~212
I B-1	54.1	195~197	III B-1	85.2	206~207
I C-1	96.9	224~226	III C-1	91.9	183~185
II A-1	83.0	210~212	IV A-1	81.5	256~258
II B-1	51.6	196~197	IV B-1	87.9	176~178
II C-1	62.8	199~200	IV C-1	95.2	170~171

2 结果与讨论

2.1 反应条件选择

季铵盐光产碱剂由三部分组成, 即生色团部分, 叔胺部分和阴离子部分; 所选用生色团母体苯乙酮、对甲氧基苯乙酮、萘乙酮和 4-甲基二苯甲酮 4 个发色团在溴化反应时, 根据不同条件甲基上的氢均能顺利被溴取代, 得到溴代芳酮。在季铵化步骤中, 选用了多种不同的叔胺, 如三乙胺、三丁胺、*N,N*-二甲基苄胺、*N,N*-二甲基苄胺、*N,N*-二甲基对甲基苄胺、三亚乙基二胺、吡啶、3-甲基吡啶等, 发现含氮环的叔胺季铵化活性高, 产率大, 容易制得, 而非环叔胺则较难季铵化或产率低, 故所制季铵盐为含氮环叔胺的光产碱剂。阴离子部分主要选用了四苯硼阴离子、四氟硼阴离子、*N,N*-二乙基二硫代氨基甲酸根阴离子, 实验表明四苯硼阴离子和四氟硼阴离子容易交换溴离子, 而 *N,N*-二乙基二硫代氨基甲酸根阴离子产率低且纯化难。在溴代反应及其它两步反应中, 溶剂选择对最终产物的得到和提纯均有影响。

2.2 产物表征

合成的光产碱剂红外光谱, 核磁共振谱及元素分析数据如下:

I A-1, FT-IR ν/cm^{-1} : 3 054 (ν_s , C-H, Ar-H), 2 951, 2 888 (ν_{as} , C-H, CH_2), 1 704 (ν_s , C=O), 1 580 (ν , C-C, Ar-H), 1 461 (δ C-H, CH_2), 908, 839, 793 (δ C-H, Ar-H);

$^1\text{H NMR}$ δ 8.02 (2H, CH, d), 7.72 (1H, CH, m), 7.57 (2H, CH, d), 7.33 (8H, CH, m), 6.93 (4H, CH, m), 6.79 (8H, CH, m), 3.82 (2H, CH_2 , s), 3.29 (2H, CH_2 , m), 2.79 (2H, CH_2 , m);

元素分析 (*w* %, 括号里的数字为计算值): C 82.68 (82.90), H 7.31 (7.14), N 4.60 (5.09)。

I B-1, FT-IR ν/cm^{-1} : 3 052 (ν_s , C-H, Ar-H), 2 988, 2 942 (ν_{as} , C-H, CH_2), 1 696 (ν_s , C=O), 1 578 (ν , C-C, Ar-H), 1 432 (δ C-H, CH_2), 740 (δ C-H, Ar-H);

$^1\text{H NMR}$ δ 8.51 (1H, CH, d), 8.32 (1H, CH, d), 8.01 (1H, CH, d), 7.96 (2H, CH, m), 7.75 (2H, CH, m), 7.62 (2H, CH, m), 7.28 (8H, CH, m), 6.97 (4H, 4CH, m), 6.82 (8H, CH, m), 5.90 (2H, CH_2 , s);

元素分析 (*w* %, 括号里的数字为计算值): C 85.59 (85.87), H 5.94 (6.02), N 2.43 (2.71)。

I C-1, FT-IR ν/cm^{-1} : 3 096, 3 052 (ν_s , C-H, Ar-H), 2 989, 2 851 (ν_{as} , C-H, H_2), 1 696 (ν_s ,

$\text{C}=\text{O}$), 1 578($\nu_{\text{C}-\text{C}}$, Ar-H), 1 477($\delta_{\text{C}-\text{H}}$, CH_2), 749($\delta_{\text{C}-\text{H}}$, Ar-H);

^1H NMR δ 8.51(1H, CH, d), 8.32(1H, CH, d), 8.01(1H, CH, d), 7.96(2H, CH, m), 7.75(2H, CH, m), 7.62(2H, CH, m), 7.28(8H, CH, m), 6.97(4H, 4CH, m), 6.82(8H, CH, m), 5.90(2H, CH_2 , s);

元素分析 ($w\%$, 括号里的数字为计算值): C 85.58(85.86), H 6.68(6.46), N 2.43(2.63).

II A-1, FT-IR ν/cm^{-1} : 3 051($\nu_{\text{C}-\text{H}}$, Ar-H), 2 960(ν_{as} , $\text{C}-\text{H}$, CH_3), 2 888(ν_{s} , $\text{C}-\text{H}$, CH_3), 2 843(ν_{s} , $\text{C}-\text{H}$, CH_2), 1 693(ν_{s} , $\text{C}=\text{O}$), 1 601($\nu_{\text{C}-\text{C}}$, Ar-H), 1 460($\delta_{\text{C}-\text{H}}$, CH_2), 1 321($\delta_{\text{C}-\text{H}}$, CH_3), 1 240($\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$), 738($\delta_{\text{C}-\text{H}}$, Ar-H);

^1H NMR δ 7.99(2H, CH, d), 7.34(8H, CH, d), 7.09(2H, CH, d), 6.93(4H, CH, m), 6.78(8H, CH, m), 3.91(3H, CH_3 , s), 3.84(2H, CH_2 , s), 3.32(2H, CH_2 , m), 2.76(2H, CH_2 , m);

元素分析 ($w\%$, 括号里的数字为计算值): C 80.74(80.78), H 7.11(7.07), N 4.74(4.83).

II B-1, FT-IR ν/cm^{-1} : 3 051($\nu_{\text{C}-\text{H}}$, Ar-H), 2 980(ν_{as} , $\text{C}-\text{H}$, CH_3), 2 928(ν_{as} , $\text{C}-\text{H}$, CH_2), 2 839(ν_{s} , $\text{C}-\text{H}$, CH_2), 1 690(ν_{s} , $\text{C}=\text{O}$), 1 579($\nu_{\text{C}-\text{C}}$, Ar-H), 1 491($\delta_{\text{C}-\text{H}}$, CH_2), 1 336($\delta_{\text{C}-\text{H}}$, CH_3), 1 241($\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$), 833 735($\delta_{\text{C}-\text{H}}$, Ar-H);

^1H NMR δ 8.69(1H, CH, d), 8.67(1H, CH, d), 8.16(1H, CH, d), 8.00(2H, CH, m), 7.36(8H, CH, m), 7.13(2H, CH, m), 6.91(4H, CH, m), 6.77(8H, CH, m), 6.14(2H, CH_2 , s), 3.92(3H, CH_3 , s);

元素分析 ($w\%$, 括号里的数字为计算值): C 82.42(83.36), H 6.21(6.26), N 2.56(2.22).

II C-1, FT-IR ν/cm^{-1} : 3 051, 3 034($\nu_{\text{C}-\text{H}}$, Ar-H), 2 988(ν_{as} , $\text{C}-\text{H}$, CH_3), 2 933(ν_{as} , $\text{C}-\text{H}$, CH_2), 2 834(ν_{s} , $\text{C}-\text{H}$, CH_2), 1 692(ν_{s} , $\text{C}=\text{O}$), 1 599($\nu_{\text{C}-\text{C}}$, Ar-H), 1 517($\delta_{\text{C}-\text{H}}$, CH_2), 1 348($\delta_{\text{C}-\text{H}}$, CH_3), 1 239($\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$), 830 782 745($\delta_{\text{C}-\text{H}}$, Ar-H);

^1H NMR δ 8.50(1H, CH, d), 8.43(1H, CH, d), 8.02(1H, CH, d), 7.99(2H, CH, d), 7.35(8H, CH, m), 7.13(2H, CH, m), 6.90(4H, CH, m), 6.76(8H, CH, m), 6.03(2H, CH_2 , s), 3.93(3H, CH_3 , s), 2.77(3H, CH_3 , s);

元素分析 ($w\%$, 括号里的数字为计算值):

C 83.14(83.42), H 6.60(6.46), N 2.49(2.17).

III A-1, FT-IR ν/cm^{-1} : 3 051($\nu_{\text{C}-\text{H}}$, Ar-H), 2 951(ν_{as} , $\text{C}-\text{H}$, CH_2), 2 888(ν_{s} , $\text{C}-\text{H}$, CH_2), 1 692(ν_{s} , $\text{C}=\text{O}$), 1 578($\nu_{\text{C}-\text{C}}$, Ar-H), 1 482($\delta_{\text{C}-\text{H}}$, CH_2), 859 835 737($\delta_{\text{C}-\text{H}}$, Ar-H);

^1H NMR δ 8.42(1H, CH, s), 7.90(1H, CH, d), 7.87(1H, CH, d), 7.82(1H, CH, d), 7.67(1H, CH, d), 7.57(1H, CH, m), 7.47(1H, CH, m), 7.39(8H, CH, m), 7.08(4H, CH, m), 6.93(8H, CH, m), 4.04(2H, CH_2 , s), 2.90(2H, CH_2 , m), 2.84(2H, CH_2 , m);

元素分析 ($w\%$, 括号里的数字为计算值): C 83.70(83.43), H 7.34(7.50), N 4.40(4.63).

III B-1, FT-IR ν/cm^{-1} : 3 051($\nu_{\text{C}-\text{H}}$, Ar-H), 2 961(ν_{as} , $\text{C}-\text{H}$, CH_2), 2 870(ν_{s} , $\text{C}-\text{H}$, CH_2), 1 692(ν_{s} , $\text{C}=\text{O}$), 1 579($\nu_{\text{C}-\text{C}}$, Ar-H), 1 482($\delta_{\text{C}-\text{H}}$, CH_2), 859 814 741($\delta_{\text{C}-\text{H}}$, Ar-H);

^1H NMR δ 8.67(1H, CH, s), 8.60(2H, CH, m), 8.51(2H, CH, m), 8.15(1H, CH, s), 8.13(1H, CH, s), 8.08(1H, CH, m), 8.03(2H, CH, m), 8.01(2H, CH, m), 7.75(2H, CH, m), 7.68(2H, CH, m), 7.26(8H, CH, m), 6.98(4H, CH, m), 6.83(8H, CH, m), 6.16(2H, CH_2 , s);

元素分析 ($w\%$, 括号里的数字为计算值): C 86.69(86.76), H 6.23(6.05), N 2.25(2.47).

III C-1, FT-IR ν/cm^{-1} : 3 051($\nu_{\text{C}-\text{H}}$, Ar-H), 2 960(ν_{as} , $\text{C}-\text{H}$, CH_2), 1 692(ν_{s} , $\text{C}=\text{O}$), 1 579($\nu_{\text{C}-\text{C}}$, Ar-H), 1 482($\delta_{\text{C}-\text{H}}$, CH_2), 831 786 741($\delta_{\text{C}-\text{H}}$, Ar-H);

^1H NMR δ 8.68(1H, CH, s), 8.43(1H, CH, d), 8.41(1H, CH, d), 8.39(1H, CH, m), 8.15(1H, CH, s), 8.13(1H, CH, d), 8.08(2H, CH, m), 8.03(1H, CH, m), 8.01(1H, CH, m), 7.98(1H, CH, m), 7.75(1H, CH, m), 7.68(1H, CH, m), 7.27(8H, CH, m), 6.97(4H, CH, m), 6.82(8H, CH, m), 6.13(2H, CH_2 , s);

元素分析 ($w\%$, 括号里的数字为计算值): C 86.86(86.73), H 6.47(6.25), N 2.21(2.41).

IV A-1, FT-IR ν/cm^{-1} : 3 052($\nu_{\text{C}-\text{H}}$, Ar-H), 2 979(ν_{as} , $\text{C}-\text{H}$, CH_2), 2 988(ν_{s} , $\text{C}-\text{H}$, CH_2), 1 659(ν_{s} , $\text{C}=\text{O}$), 1 578($\nu_{\text{C}-\text{C}}$, Ar-H), 1 481($\delta_{\text{C}-\text{H}}$, CH_2), 794 753($\delta_{\text{C}-\text{H}}$, Ar-H);

^1H NMR δ 7.87(2H, CH, s), 7.80(2H, CH, d), 7.72(1H, CH, d), 7.69(2H, CH, m), 7.56(2H, CH, s), 7.34(8H, CH, m), 6.93(4H, CH, m), 6.79(8H, CH, m), 4.65(2H, CH_2 , s), 3.49(2H, CH_2 , s);

m), 3. 23(2H, CH₂, m);

元素分析 (w /%, 括号里的数字为计算值): C 83. 82(84. 37), H 6. 88(6. 87), N 4. 20(4. 47).

IV B-1, FT-IR ν/cm^{-1} : 3 052(ν_s , C-H, Ar-H), 2 960(ν_{as} , C-H, CH₂), 2 988(ν_s , C-H, CH₂), 1 659(ν_s , C=O), 1 595(ν_s , C-C, Ar-H), 1 449(δ C-H, CH₂), 782, 745(δ C-H, Ar-H);

¹H NMR δ 9. 08(2H, CH, s), 8. 65(2H, CH, d), 8. 20(1H, CH, d), 7. 84(2H, CH, m), 7. 77(2H, CH, s), 7. 55(2H, CH, m), 7. 30~6. 80(20H, CH, m), 6. 05(2H, CH₂, s);

元素分析 (w /%, 括号里的数字为计算值): C 87. 03(87. 04), H 6. 22(6. 07), N 2. 18(2. 36).

IV C-1, FT-IR ν/cm^{-1} : 3 051(ν_s , C-H, Ar-H), 2 979(ν_{as} , C-H, CH₂), 2 897(ν_s , C-H, CH₂), 1 659(ν_s , C=O), 1 599(ν_s , C-C, Ar-H), 1 449(δ C-H, CH₂), 798, 737(δ C-H, Ar-H);

¹H NMR δ 9. 13(2H, CH, s), 9. 02(2H, CH, d), 8. 48(1H, CH, d), 8. 10(2H, CH, m), 7. 70(2H, CH, s), 7. 55(8H, CH, m), 7. 15(4H, CH, m), 6. 90(8H, CH, m), 6. 75(2H, CH₂, s), 5. 89(2H, CH₂, m), 3. 32(2H, CH₂, m);

元素分析 (w /%, 括号里的数字为计算值): C 87. 01(86. 97), H 6. 33(6. 26), N 2. 10(2. 31).

由化合物的 FT-IR、¹H NMR 和元素分析数据可知, 在化合物的 FT-IR 谱图中, C=O 的强伸缩振动峰一般出现在 1 700 cm⁻¹ 左右, 甲氧基苯乙酮溴化后, C=O 吸收峰为 1 675~2 990 cm⁻¹ 附近出现亚甲基振动峰, 与吡啶季铵化后, 羰基吸收峰红移至 1 680 cm⁻¹, 生成四苯硼季铵盐后, 吸收峰再红移至 1 688 cm⁻¹. 在甲基吡啶形成的季胺盐中, 羰基的吸收峰也存在相同的规律.

在 ¹H NMR 谱图中, 未季铵化的甲氧基溴代苯乙酮苯环的化学位移在 7.04~8.03 之间, 季铵化后吡啶环的化学位移在 8.30~9.10 之间, 形成四苯硼盐后吡啶环的化学位移缩小在 8.0~8.7 之间, 而苯环在 6.50~8.00 之间为复杂的共振峰. 4 种生色基团制得的季铵盐光产碱剂的红外及核磁谱规律相同, 化合物谱图结果与预期基本一致.

2.3 季铵盐光产碱剂的吸收光谱

表 2 为 PBGs 在乙醇和乙腈溶液中的紫外吸收数据. 由表可知, 苯乙酮类化合物在乙醇溶剂中有两个主要吸收带, 第 2 个吸收带最大吸收波长在 272~274 nm 之间, ϵ 为 $2.4\times 10^3\sim 5.0\times 10^3\text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}$, 第 1 吸收带位于 235~242 nm 之间, ϵ 为 $2.3\times 10^4\sim 2.6\times 10^4\text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}$.

在乙腈溶液中的吸收略向长波方向移动 (红移), 红移距离为 0~6 nm, ϵ 变化较小. 生色团上所连叔胺的变化在乙醇溶剂中的影响很小.

甲氧基取代的苯乙酮 PBG, 有一个强吸收带, 最大吸收波长位于 264~284 nm 之间, 并有 1~2 个肩峰出现, 与在乙腈溶液中吸收相比, II A-1 与 II C-1 最大吸收未明显变化, 而 II B-1 在乙腈溶液中有红移, 不同叔胺的 PBG 最大吸收在不同溶剂中均有变化, 其中含三亚乙基二胺的 PBG 最大吸收波长比含吡啶和甲基吡啶的最大吸收波长要长.

表 2 光产碱剂在不同溶剂中的吸收数据

Tab. 2 Absorption properties of PBGs		
PBGs	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}(\lg \epsilon)$	
	乙醇溶液	乙腈溶液
I A-1	273(3.62), 242(4.40)	273(3.57), 242(4.37)
I B-1	274(3.38), 235(4.41)	280(3.41), 244(4.46)
I C-1	272(3.70), 242(4.37)	273(3.36), 241(4.27)
II A-1	286(4.24)	286(4.22)
II B-1	264(4.24)	283(4.52)
II C-1	274(4.32)	274(4.48)
III A-1	250(4.59), 294(3.94),	250(4.68), 294(3.91),
	340(3.23)	350(3.20)
III B-1	249(4.66), 284(3.99),	252(4.68), 292(4.03),
	334(3.30)	348(3.72)
III C-1	251(4.61), 286(4.02),	252(4.72), 292(3.92),
	332(3.27)	348(2.30)
IV A-1	242(4.43), 308(2.68)	248(4.44), 308(2.43)
IV B-1	245(4.22), 309(2.30)	248(4.51), 308(2.43)
IV C-1	240(4.17), 308(2.20)	248(4.46), 307(2.50)

对苯甲酰亚甲基 PBG, 在乙醇溶液中同样有 3 个主要吸收带, 第 1 吸收带最大吸收波长在 249~251 nm 之间, ϵ 在 $3.9\times 10^4\sim 4.6\times 10^4\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 之间, 第 2 吸收带最大吸收波长在 284~294 nm 之间, ϵ 在 $8.0\times 10^3\sim 9.8\times 10^3\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 之间, 第 3 吸收带最大吸收波长在 332~340 nm 之间, ϵ 在 $1.7\times 10^3\sim 2.0\times 10^3\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 之间, 与在乙腈溶液中的吸收相比, 各个吸收带形状基本一样, 在乙腈溶液中 PBG 吸收有红移现象, 移动幅度为 0~8 nm. 在乙腈溶中, 所连胺的不同对吸收影响较小, 而在乙醇溶液中则影响稍大.

生色团为对苯甲酰苄基的 PBG, 在乙醇溶液中有 2 个吸收带, 第 1 吸收带最大波长在 240~245 nm 之间, ϵ 在 $3.9\times 10^4\sim 4.\times 10^4\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 之间, 第 2 吸收带最大吸收波长在 308~309 nm 之间, ϵ 较小, 在 $2.0\times 10^2\sim 5.0\times 10^2\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 之间, 与在乙腈溶液中的吸收相比, 在乙腈溶液不能观察到明显的第 2 吸收带, 该吸收带能量和强度较

第 1 吸收带小, 具有 $n \rightarrow \pi^*$ 吸收特征, 通常, $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收强度低, ϵ 小, 吸收波长较长; $\pi \rightarrow \pi^*$ 吸收强度较高, ϵ 大, 吸收波长相对较短。对第 1 吸收带在乙腈溶液中吸收则略有红移现象, 红移了 3 ~ 8 nm, 且胺的不同在乙醇溶液中对吸收有影响。

以上现象表明, 从乙醇溶液到乙腈溶液, 溶剂极性增加, 化合物的主要吸收带最大吸收波长“红移”, 这表明吸收带具有明显 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁性质。因处于 π, π^* 激发态的分子较基态分子极性增大, 溶剂极性增大时, 溶剂分子与 π, π^* 激发态分子作用越强烈, π^* 轨道能量降低, 极性越大能量降低越显著。

参考文献:

[1] KOLESKE J V. Radiation Curing of Coatings[P]. West Conshohocken PA. USA. 2002 1.

[2] 陈用烈, 曾兆华, 杨建文. 辐射固化材料及基应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003 22

[3] SHIRRAIM, TSUNOOKA M. Photoacid and photobase generator prospects and their use in the development of polymeric photosensitive systems[J]. Bull Chem Soc Jpn 1998 71: 2483.

[4] KUTAL C, WILLSON C G. Photoinitiated cross linking and image formation in thin polymer films containing a transition metal compound[J]. J Electro Chem Soc 1987 134: 2280.

[5] TACHIH, YAMAMOTO T, SHIRAIM, et al Photobchemical reactions of quaternary ammonium dithiocarbamates as photobase generators and their use in the photoinitiated thermal crosslinking of polyglycidyl methacrylate[J]. J Polym Chem 2001 39: 1329.

[6] 钟荣, 曾兆华, 陈用烈. 光产碱反应及其应用 [J]. 高分子通报, 2003 2: 43.

[7] HASSOON S, SARKER A M, NECKERS D C. Photochemistry of benzophenone methyl tri-*n*-butylammonium triphenylbutylborate. Inter and intra ion pair electron photo-reduction electron transfer[J]. J Am Chem Soc 1995 117: 11369.

[8] KANEKO Y, SARKER A M, NECKERS D C. Mechanistic studies of photobase generation from ammonium tetraorganyl borate salts[J]. Chem Mater 1999 11: 170.

[9] SARKER A M, KANOKO Y, NECKERS D C. Synthesis of tetraorganyl borate salts photogeneration of tertiary amines[J]. Chem Mater 2001 13: 3493.

[10] 钟荣, 曾兆华, 陈用烈. 苯乙酮衍生物四苯硼季铵盐光产碱剂的合成 [J]. 合成化学, 2004(1): 3.

Synthesis of Quaternary Ammonium Salt Photobase Generator with Arone

ZHONG Rong, YANG Jian-wen, ZENG Zhao-hua, CHEN Yong-lie

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract Twelve quaternary ammonium salt photobase generators with arone were synthesized by three step method. The conditions of synthesis and spectral properties of these photobase generators were investigated. Their structures were confirmed by FT-IR, ¹HNMR and elemental analysis.

Key words arone; quaternary ammonium salt; tetraphenyl borate; photobase generator; synthesis

(上接第 52 页)

Synthesis and Temperature-Sensitive Effect of the Graft Copolymers of Dextran and *N*-vinylcaprolactam

SHI Huang-ying, CHEN Wei-juan, ZHANG Lim-ing

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract Hydrophobic *N*-vinylcaprolactam monomer was grafted onto hydrophilic dextran main chains by free radical solution polymerization. The composition of the resulting graft copolymers was determined by elementary analysis, and their structure was characterized by FTIR and TGA. Based on the measurement of solution transmittance, it was found that the graft copolymers could have a temperature-sensitive property and their lower critical solution temperature was affected by their grafting extent and concentration.

Key words intelligent polymers; polysaccharides; thermo-responsive behavior; amphiphilic polymers