

对 - 叔丁基杯[4]芳炔酮的激光光解研究

程克梅¹ 冯文^{2,3} 姚思德⁴ 钱素平⁴
袁立华^{1,2} 黄枢¹

¹ (四川大学化学学院 成都 610064)

² (四川大学辐射物理与技术教育部重点实验室 成都 610064)

³ (四川大学原子核科学技术研究所 成都 610064)

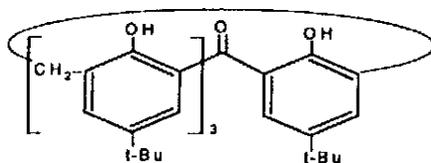
⁴ (中国科学院上海原子核研究所辐射化学开放实验室 上海 201800)

摘要 为了探讨杯芳炔及其衍生物作为聚合物稳定剂的稳定机理,用激光光解技术研究了308nm 激发光条件下,对 - 叔丁基杯[4]芳炔酮的环己烷溶液在室温下的激光光解行为。观察到300nm、340nm、460nm 和 540nm 4 个主要吸收峰,其中,300nm 和 460nm 分别确定为酚氧自由基和阳离子自由基的吸收峰。研究发现,酚氧自由基的生成是单光子电离过程和双光子电离过程共同作用的结果。同时讨论了对 - 叔丁基杯[4]芳炔酮的阳离子自由基在 460nm 的吸收峰随溶剂和 pH 值变化的趋势。结果表明,对 - 叔丁基杯[4]芳炔酮受到激发后形成相对稳定的酚氧自由基是其作为聚合物稳定剂的原因之一。

关键词 对 - 叔丁基杯[4]芳炔酮, 激光光解, 酚氧自由基, 阳离子自由基, 光电离

中图分类号 O644.18, O644.2, O621.25, O625.42

杯芳炔是继环糊精和冠醚之后的第3代大分子化合物,以其良好的化学稳定性和高熔点等独特的物化性能,受到众多学者的关注。杯芳炔作为一种新型的聚合物抗氧剂其使用开始于80年代。从结构上看,杯芳炔属于大环位阻酚型稳定剂。Seiffarth 等^[1]发现母体杯芳炔本身就是聚烯烃有效的光稳定剂,其抗紫外辐射能力与常用光稳定剂—羟基取代二苯甲酮的效果相当。同时还发现,杯芳炔是聚烯烃自氧化的有效抑制剂,其效果优于常用抗氧剂 BHT(2,6 - 二叔丁基 - 4 - 甲基 - 苯酚)。较之其它低分子量的抗氧剂,杯芳炔有更好的化学稳定性和热稳定性。



P - tert - butyloxo - calix[4]arene

有关位阻酚类稳定剂的研究已有不少报道,但在机理上仅限于对小分子稳定剂如 BHT、2 - 羟基二苯甲酮等的研究比较透彻,涉及大环化合物杯芳炔及其衍生物的稳定机理的研究报道较少^[1-3]。Seiffarth 等^[4]认为,杯芳炔用作抗氧剂时,至少有一部分效果来源于其亚甲基桥被氧化的衍生物对 - 叔丁基杯[4]芳炔酮,后者才是其用作聚合物稳定剂时的活性成分。目

国家自然科学基金(29602005)和辐射物理与技术教育部重点实验室项目资助

第一作者:程克梅,女,1970年11月出生,2000年7月毕业于四川大学化学学院高分子物理与化学专业,硕士,助研,现在中国工程物理研究院化工材料研究所从事材料分析测试工作

收稿日期:初稿 2001 - 01 - 16, 修回 2001 - 07 - 13

前,研究这类稳定剂抗氧化机理最理想的方法是时间分辨技术,结合稳态分析方法,对探讨稳定剂抗氧化机理中的各种短寿命中间体及其变化形式尤其有用。因此,本工作采用激光光解技术对 - 叔丁基杯[4]芳炔酮(COCA4)在环己烷中的瞬态变化过程进行了研究,为揭示杯芳炔的稳定机理提供了理论上的依据。

1 实验方法

对 - 叔丁基杯[4]芳炔酮按文献自行合成^[3],并用乙醇重结晶 3 次后真空烘干;分析纯的二苯甲酮也用乙醇重结晶 3 次;蒸馏水经 3 次重蒸后使用;分析纯的特丁醇未经进一步处理直接使用;分析纯的乙醇重蒸后使用;环己烷和乙腈溶剂均用无水 CaCl_2 处理后,在无水无氧条件下用二苯甲酮作指示剂回流至二苯甲酮呈蓝色后蒸出,放入 0.4nm 分子筛保存。所用气体纯度高于 99.99%。激光光解试验所用激发源为 308nmXeCl 激光器,其脉宽为 20ns,最大单脉冲能量为 50mJ,该装置已在文献^[5]中进行过详细报道。实验在室温下进行,所有样品在实验前均用高纯氮或氧化亚氮通气 15 - 20min。光电离机理的确定^[6]和酚氧自由基阳离子的 pH 依赖性实验所用特丁醇 - 水溶剂体积比为 1:1。稳态下的紫外吸收光谱用日本岛津 UV - 2PO 紫外吸收仪在室温下测定。

2 结果和讨论

对 - 叔丁基杯[4]芳炔酮在环己烷溶液体系中的激光光解瞬态吸收全谱及各吸收峰的衰减如图 1 所示。从图 1 可以看到,它有 4 个主要的吸收峰: 300nm、340nm、460nm 和 540nm。340nm 吸收峰的寿命很短,可能是三重态吸收峰。用氧气和对三线态淬灭专一的 1,3 - 环己二烯进行淬灭,两者均能完全淬灭 340nm 吸收峰,1,3 - 环己二烯的 2 级淬灭常数为 $k_1 = 8.33 \times 10^9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,未加淬灭剂时的衰减常数为 $1.91 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$,表明 340nm 吸收峰为三重态吸收峰(见图 2)。300nm 吸收峰的寿命很长,符合自由基的特点,结合文献^[7]报道,300nm 吸收峰应为酚氧自由基吸收峰。

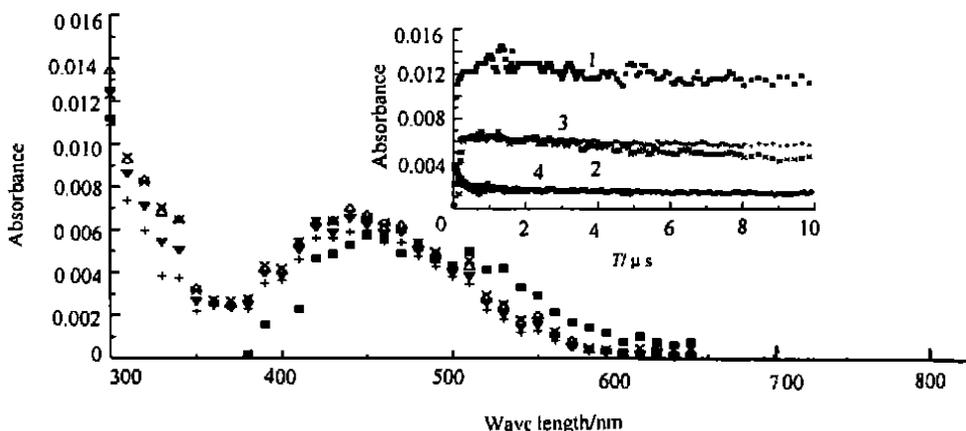


Fig. 1 Transient absorption spectral of COCA4 in deaerated C_6H_{12} (0.04mmol/L) $01\mu\text{s}$, $\times 0.5\mu\text{s}$, $\Delta 3\mu\text{s}$, $\nabla 5\mu\text{s}$, $+ 15\mu\text{s}$
Inset: time profile of COCA4 in deaerated C_6H_{12} (0.04mmol/L)
1 - 300nm; 2 - 340nm, 3 - 460nm, 4 - 540nm

540nm 吸收峰可能是羰基三重态的吸收峰。 O_2 淬灭对 300nm 吸收峰和 460nm 吸收峰基本没有影响。 CCl_4 的加入使 460nm 吸收峰明显上升,而乙醇的加入将 460nm 吸收峰大部分淬灭。

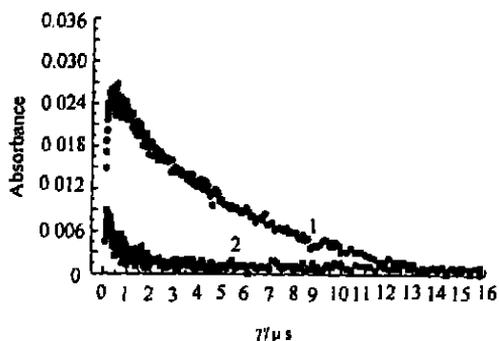


Fig. 2 Quenching effect of COCA4 in C_6H_{12} (0.04mmol/L) at 340nm saturated with 1 N_2 , 2 1,3 - cyclohexadiene

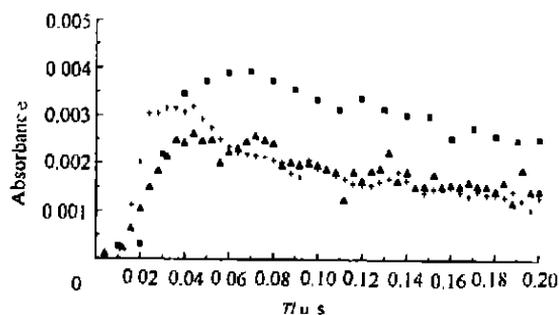
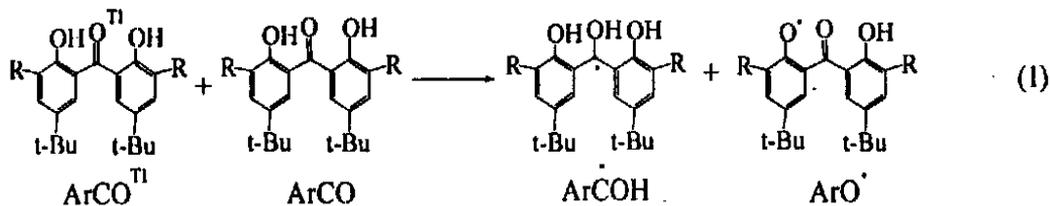


Fig. 3 Quenching effect of COCA4 in C_6H_{12} at 540nm (0.04mmol/L) saturated with ■ N_2 , + O_2 , ▲ 1,3 - cyclohexadiene

2.1 羰基三重态吸收峰

540nm 吸收峰的时间谱如图 3 所示。脉冲刚结束时,已经观察到 540nm 吸收峰的生成。对 - 叔丁基杯[4]芳烃酮中含羰基的部分的结构与常见的 2 - 羟基二苯甲酮、二苯甲酮等相似。二苯甲酮的三重态吸收峰在 540nm 左右^[8],根据两者结构上的相似,我们认为,脉冲结束时在 540nm 处生成的吸收峰为羰基三重态吸收峰。氧气和 1,3 - 环己二烯对 540nm 吸收峰的淬灭不完全,说明该峰是羰基三重态与其它瞬态体的混合吸收峰(见图 3)。Das 等^[9]报道对 - 羟基苯基乙基甲酮的酮自由基的吸收峰在 535nm 左右,它是羰基三重态自淬灭生成的。对 - 叔丁基杯[4]芳烃酮的结构中羰基与羟基相邻,发生自淬灭的几率更高,因此,我们有理由认为对 - 叔丁基杯[4]芳烃酮中也存在类似的反应,即羰基三重态自淬灭,生成酚氧自由基和酮自由基(ketyl radical),后者的吸收峰也在 540nm 左右,其反应历程如下式所示

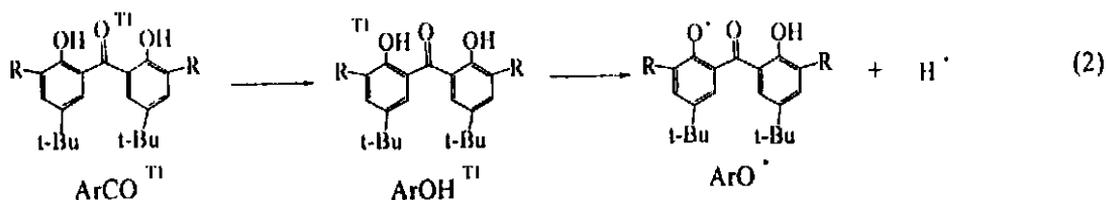


在实验过程中,我们观察到有较强的荧光产生,说明确实有三重态存在,可以发生激发单线态体系交叉到三重态的反应,再发生抽氢反应生成 ketyl radical 的转变过程。我们未能观察到该转变过程,可能是因为反应过程太快,而被掩盖了。

2.2 酚氧自由基吸收峰

酚氧自由基在 300nm - 320nm 和 400nm 左右的特征吸收峰已得到普遍认可。其较长的寿命(甚至可达 100ms)以及在 $\lambda_{\text{max}} = 300 - 320\text{nm}$ 的强吸收峰^[7],是它区别于其它瞬态体的重要特征。对 - 叔丁基杯[4]芳烃酮 300nm 吸收峰的淬灭时间谱如图 4 所示,其二级衰减速率

常数为 $2k/eI = 4.84 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ 。由于其长寿命特性 ($> 60\mu\text{s}$) 及杯芳烃在结构上与经典位阻酚的相似性,并结合对 - 叔丁基杯[4]芳烃在 300nm 处的吸收峰为酚氧自由基^[10]的瞬态体研究结果,推断对 - 叔丁基杯[4]芳烃酮的 300nm 吸收峰也应是酚氧自由基吸收峰。此外,COCA4 分子内的氢键作用和苯环体系使分子内能量转移容易实现,从图 5 中也可以看到,300nm 吸收峰的生成与 540nm 吸收峰的衰减是相关的,同时从图 1 中也观察到 300nm 吸收峰是在 540nm 吸收峰的衰减过程中出现的,所以,300nm 吸收峰至少有一部分由 540nm 吸收峰通过分子内能量转移转变而来,其转变过程如下式



用氧气和 1,3 - 环己二烯淬灭时,酚氧自由基的生成滞后,加入 1,3 - 环己二烯后,酚氧自由基的吸收强度也降低,表明酚氧自由基是由羰基三重态转变而来的推断的合理性。

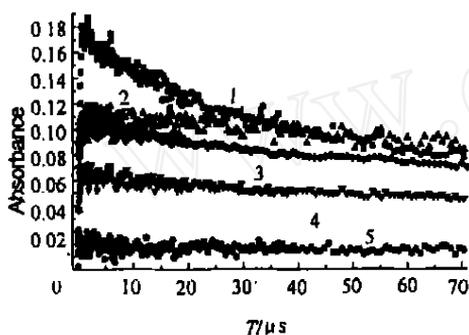


Fig. 4 Quenching effect of COCA4 in C_6H_{12} (0.04mmol/L) at 300nm
1. CCl_4 , 2. O_2 ,
3. N_2 , 4. 1,3 - cyclohexadiene, 5. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

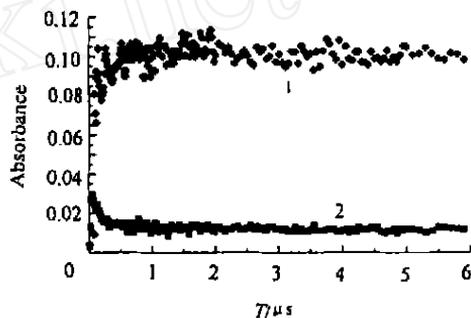
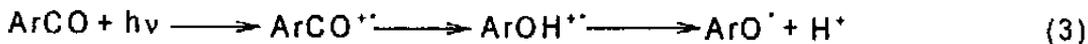


Fig. 5 Time profile of COCA4 in C_6H_{12} (0.04mmol/L);
1. 300nm, 2. 540nm

2.3 自由基阳离子的确定

460nm 吸收峰在非极性溶剂环己烷中衰减很慢 ($k_1 = 8.29 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$),而在极性溶剂如乙醇中迅速衰减 ($2k/eI = 2.27 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$) (见图 6),结果显示该吸收峰对溶剂有依赖性。文献[7]报道,阳离子自由基在非极性溶剂中寿命较长,而在极性溶剂中不稳定,寿命缩短。 O_2 和 1,3 - 环己二烯淬灭对它的吸收影响不大(见图 7),因此,我们认为 460nm 吸收峰可能是阳离子自由基吸收峰。根据文献[7],阳离子自由基衰减应与经典位阻酚类似,即生成酚氧自由基,从图 9 也可看到 460nm 的衰减与 300nm 的生成是一致的,考虑到 308nm 激发光激发时,首先被激发的应是稳态下吸收波长在 320nm 左右的羰基。因此,很可能是羰基受激发后生成阳离子,再通过分子内能量迁移到酚羟基位置,然后衰减生成酚氧自由基,我们的实验中没有观察到羰基阳离子可能是分子内能量迁移太快的缘故(见式 3)。



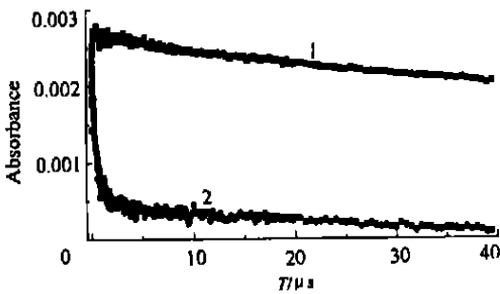


Fig. 6 Comparison of time profile of COCA4 at 460nm in C_6H_{12} and CH_3CN
 1. COCA4 in C_6H_{12} (0.04mmol/L),
 2. COCA4 in CH_3CN (0.04mmol/L)

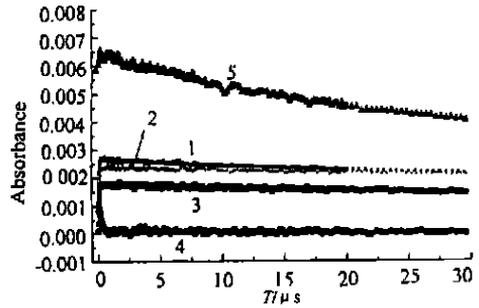


Fig. 7 Quenching effect of COCA4 in C_6H_{12} at 460nm
 1. N_2 , 2. O_2 , 3. 1,3 - cyclohexadiene,
 4. ethanol, 5. CCl_4

四氯化碳是常用的电子捕获剂^[11,12],加入 CCl_4 后,460nm 吸收峰的吸收显著增加,因为 CCl_4 能夺取位阻酚激发态上的电子,产生酚的阳离子,从而使阳离子自由基的产额增加(见图 7);乙醇是常用的阳离子淬灭剂,它的加入使 460nm 吸收峰迅速衰减到零,也说明有阳离子自由基的存在。在对位阻酚的研究中,Brede^[7]认为,420—480nm 的峰归为阳离子自由基吸收峰,与我们所观察到的现象相似,加之对 - 叔丁基杯[4]芳烃酮与位阻酚在结构上的相似,因此,将 460nm 吸收峰归为阳离子自由基的推理是合理的。

相应的阴离子未能观察到,可能是阴离子与溶液中的其它试剂发生了作用所致。阳离子自由基能否稳定存在与分子本身的结构、酸碱度变化和溶剂极性大小等多种因素有关。从图 6 中可看到,不同溶剂对 460nm 吸收峰的寿命有影响。一般而言,阳离子自由基在酸性条件下可比较稳定地存在,而碱性太强会使稳定性下降或不能稳定存在^[13]。因此,我们进一步考察了 460nm 吸收峰的强度与 pH 值变化之间的关系(见图 8),发现在 pH 值从 2.0—8.0 的范围内,酸碱度的变化对 460nm 吸收峰的衰减速度影响不大(见图 9);当 pH 值 < 2 时,460nm 吸收峰的强度增加显著,表明较强的酸性条件对阳离子自由基有一定的稳定作用;当 pH 值 > 9 以

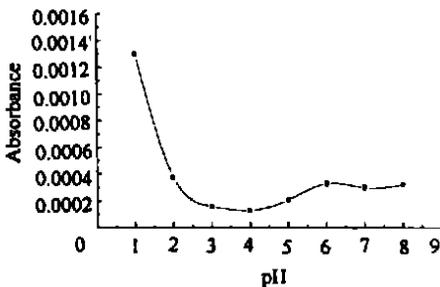


Fig. 8 pH dependence of COCA4 at 460nm in $t-BuOH-H_2O$

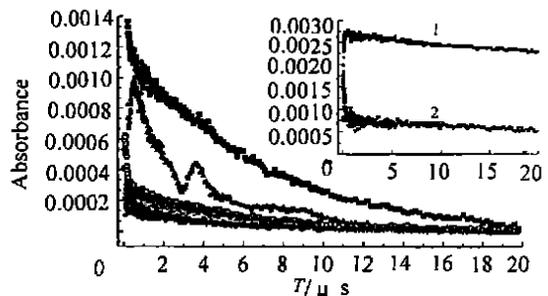


Fig. 9 Time profile of 460nm in $t-BuOH-H_2O$ at different pH value: ■ pH = 1.5, × pH = 6.8, ▼ pH = 3.0, + pH = 6.8, o pH = 7.9, △ pH = 9.2, Inset: time profile of COCA4 in $t-BuOH-H_2O$ at: 1. 300nm, 2. 460nm

后, 460nm 吸收峰显示比较复杂的变化, 表明有其它的过程发生, 但因其吸收峰形比较复杂, 难以在图 8 中表示出来。稳态下 COCA4 的特丁醇 - 水溶液的紫外光谱(见图 10) 显示, pH 值的变化对 280nm 左右的吸收峰影响很小, 只是 325nm 的羰基吸收峰位置变化较大, 酸性条件下发生红移至 400nm, 碱性条件下, 位置的变化不大, 但峰形改变较大, 说明酸性条件对 COCA4 的整体结构影响不大, 只是由于分子内氢键作用增强导致羰基吸收峰红移; 而溶液的碱性增加时, 氢氧根离子会使酚羟基解离而生成氧负离子, 对 COCA4 的构象产生影响。可见, 定性地推测瞬态条件下 460nm 阳离子自由基吸收峰在酸性条件下可比较稳定地存在, 而碱性太强会使稳定性下降或不能稳定存在是合理的。

2.4 光电离机制的确定

与经典位阻酚相比, 大环位阻酚型杯芳烃 COCA4 的酚羟基更容易失去一个氢原子形成相对稳定的酚氧自由基。因此, COCA4 苯环酚羟基受到激发时应比较容易发生光电离。水合电子的存在^[6]是发生光电离最有力的证据。因此, 我们在特丁醇 - 水体系中以水合电子在 700nm 处的吸收强度随激光强度变化的趋势来确定其光电离机理。一氧化二氮是水合电子的高效清除剂, 它通过式 4 所示的过程将水合电子转变为羟基自由基。COCA4 的特丁醇 - 水溶液的瞬态吸收谱中 650nm 和 700nm 的吸收峰在用 N₂O 饱和后消失(见图 11), 表明酚羟基的光电离是确实存在的, 用水合电子的 700nm 吸收峰来表征, 测得的光电离级数为 1.57(见图 12)。说明酚羟基的光电离过程中双光子电离和单光子电离是同时存在的。COCA4 的光电离产生酚氧自由基的过程如式 5 和式 6 所示

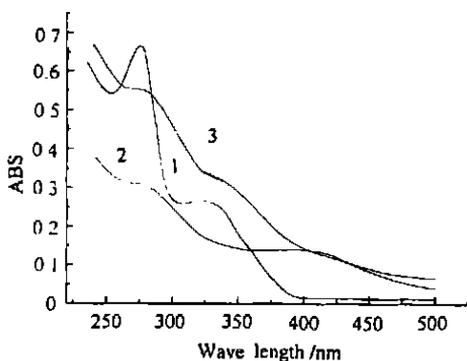
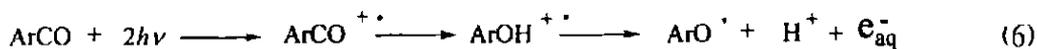
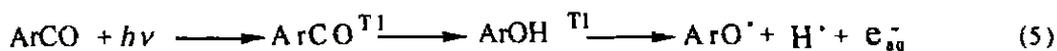
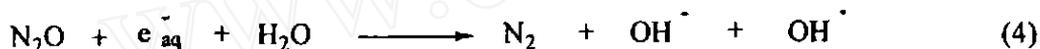


Fig. 10 pH dependence of COCA4 at 700nm in t-BuOH - H₂O at steady state
1. pH=7, 2. pH=1, 3. pH=13

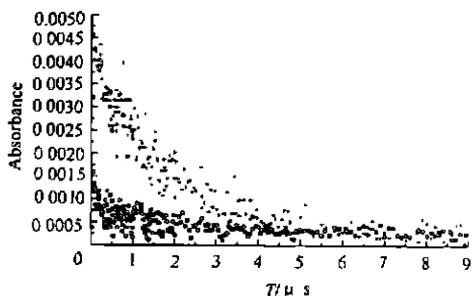


Fig. 11 Quenching effect of COCA4 in t-BuOH - H₂O at 700nm
■ N₂, + N₂O

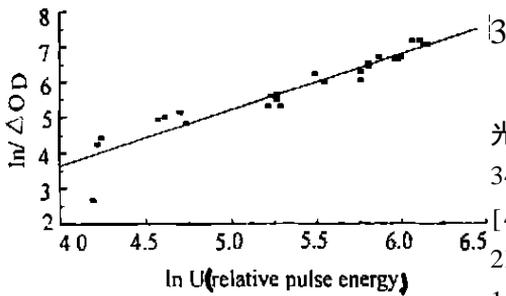


Fig. 12 Dependence of absorption on pulse energy of COCA4 in t-BuOH-H₂O at 700nm

3 结论

在对 - 叔丁基杯[4]芳烃酮的环己烷溶液的激光光解实验中,可观察到 4 个主要的吸收峰 300nm、340nm、460nm 和 540nm。300nm 为对 - 叔丁基杯[4]芳烃酮的酚氧自由基吸收峰,其二级衰减常数为 $2k_2/el = 4.84 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ 。340nm 为三重态吸收峰,用 1,3 - 环己二烯淬灭得到的二级衰减常数为 $k_2 = 8.33 \times 10^9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。460nm 为阳离子自由基吸收峰。540nm 为羰基三重态和酮自由基的混合吸收峰。对 - 叔丁基杯[4]芳烃酮吸收光能后,首先是羰基跃迁到激发单重态,再通过系间窜跃到其三重态,然后通过分子内能量迁移和三重态的自淬灭反应,最终生成比较稳定的酚氧自由基,其可能途径见式 1、5 和 6。比较稳定的酚氧自由基的生成可阻止聚烯烃链进一步断裂,达到保护聚合物的作用。因此,对 - 叔丁基杯[4]芳烃酮形成的自由基中间体可能是聚合物稳定化的原因之一。此外,与对 - 叔丁基杯[4]芳烃相比,对 - 叔丁基杯[4]芳烃酮可将吸收的光能通过苯环体系以无辐射失活的形式而消耗,从而达到保护聚合物不受光氧化的目的。

参 考 文 献

- Seiffarth K, Schulz M, Gøermar G *et al.* Polym Degradat stabil, 1989, **24**(1): 73 - 80
- Ninagawa A, Cho K, Matsuda H. Makromol Chem, 1985, **186**: 1379 - 1385
- 袁立华,冯文,郑时有等. 辐射研究与辐射工艺学报,1997,**15**(4):217 - 223
YUAN L H, Feng W, ZHENG S Y *et al.* J Radiat Res Radiat Proces, 1997, **15**(4): 217 - 223
- Seiffarth K, Gøermar G, Hanbold W *et al.* Ger. (east) DD 264446, 264445, 1989
- ZUO Z H, Yao S D, Luo J *et al.* J Photochem Photobiol. B: Biol, 1992, **15**: 215 - 222
- SONG Q H, YAO S D, WANG W F *et al.* J Photochem. Photobiol A:Chem, 1997, **102**: 197 - 201
- Brede O, Orthner H, Zubarev V *et al.* J Phys Chem, 1996, **100**: 7097 - 7105
- Kajii Y, Fujita M, Hiratsuka H *et al.* J Phys Chem, 1987, **91**: 2791 - 2794
- Das P K, Encinas M V, Scaiano J C *et al.* Chem Soc, 1981, **103**: 4154 - 4162
- 袁立华,姚思德,庄志豪等. 化学研究与应用,1998,**10**(3):288 - 290
YUAN L H, YAO S D, ZHUANG Z H *et al.* Chem Res Appl, **10**(3): 288 - 290
- Brede O, Mehnert R, Naumann W. Chem Phy Lett, 1987, **115**:279 - 296
- YAO S D, LIAN Z R, WANG W F *et al.* Chem Phy Lett,1995,**239**:112 - 226
- 储高升,姚思德等. 中国科学通报,1997,**42**(4):296 - 300
CHU G S, YAO S D *et al.* Chin Sci Bull, 1997, **42**(4): 296 - 300

STUDY OF LASER PHOTOLYSIS OF P - TERT - OXOCALIX[4] ARENECHENG Kemei¹ FENG Wen^{2,3} YAO Side⁴ QIAN Suping⁴ YUAN Lihua^{1,2} HUANG Su¹¹ (Faculty of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064,)² (Key Laboratory for Radiation Physics and Technology of Education Ministry, Chengdu 610064)³ (Institute of Unclear Science and Technology, Sichuan University, Chengdu 610064)⁴ (Open Laboratory of Radiation Chemistry, Shanghai Institute of Nuclear Research, Shanghai, 201800)

ABSTRACT Reaction of p - tert - oxocalix[4]arene in cyclohexane at 308nm laser light was investigated by laser photolysis technology at room temperature in research of the reason why p - tert - oxocalix[4]arene was used as polymer stabilizer. Four main absorption were observed at 300nm, 340nm, 460nm and 540nm. Among them 300nm and 460nm were assigned to the absorption of phenoxy radical and cationic radical respectively. Solvent and pH dependence of cationic radical were investigated. Two - photon process mixed with one - photon process was suggested on the OH bond dissociation. The conclusion was draw that the produce of the relative stable phenoxy radical mediate when p - tert - oxocalix[4]arene was excited is one of the reason .

KEYWORDS P - tert - oxocalix[4]arene , Laser photolysis , Phenoxy radical , Cationic radical , Photonic ionization

CLC O644.18 , O644.2 , O621.25 , O625.42