

·研究简报·

C₆₀敏化的顺-1,4-聚丁二烯的光氧化*

周 涛

陈双基

(信阳师范学院化学系 河南 464000) (北京大学分校化学系 北京 100083)

李子巨 周锡煌 李福绵**

(北京大学化学系 北京 100871)

关键词 C₆₀, 顺-1,4-聚丁二烯, 光氧化

自从能以宏观量制备 C₆₀ 和 C₇₀ 的方法发表以来^[1], 人们对碳笼烯, 特别是其代表物 C₆₀ 的光物理及光化学性质进行了较为详尽的研究^[2]. 在光照下, 以 C₆₀ 敏化基态氧分子时, 能以极高的量子产率产生单线态氧分子, 引人注目的是在 355nm 和 532nm 处的量子收率 ϕ 分别为 0.76 和 0.96^[3]. 根据此性质, Nakayama 等研究了 C₆₀ 存在下小分子烯类化合物的光氧化反应^[4], 发现 C₆₀ 敏化基态氧产生的单线态氧可以和烯键发生 -ene 反应. 为了尝试 C₆₀ 对含不饱和双键的高聚物的光氧化反应的影响, 本文报道顺-1,4-聚丁二烯 (cis-1,4-PB) 在 C₆₀ 存在下的光氧化反应.

C₆₀ 由电弧法制备并经柱色谱分离, 其纯度为 99.5%; 顺-1,4-聚丁二烯 (北京燕山化工厂提供, 95%-顺, 1%-反, 4%-1,2), 使用前经分析纯甲苯溶解, 甲醇沉淀法提纯两次, 真空干燥至恒重.

将溶有一定量 cis-1,4-PB 和 C₆₀ 的甲苯溶液, 在 20℃ 下用 200W 白炽灯光照射 (灯与反应器距离为 8cm), 在室温下不断以约 10 ml/min, 空气鼓泡, 每经过一定时间, 取一定体积的反应液检测.

红外光谱使用 Nicolet FT-IR-5DX 红外光谱仪, 用盐片涂膜法测定. 紫外光谱用 UV-250 岛津紫外分光光度计测定 (石英片涂膜法). 氧化反应过程中产生的一OOH 的浓度用碘量比色法测定^[5].

1 ¹O₂ 与 cis-1,4-PB 烯键的 ene 反应和一OOH 的生成

单线态氧的产生包括化学和物理两种方法, 前者如次氯酸盐和过氧化氢、三苯基磷和臭氧的反应, 后者如在有机染料等敏化剂存在下进行光照. 关于 cis-1,4-PB 在有机染料存在下的光氧化反应, Ranby 等已有许多报道^[6], 三线态氧首先经过染料的光敏化转变为单线态氧, 接着单线态氧与 cis-1,4-PB 上的双键发生 ene 反应, 生成一OOH 基. 图 1A 是在 C₆₀ 和氧气存在下 cis-1,4-PB 的红外吸收光谱随光照时间的变化. 可以看到随光照时间的加长, 在 3410~3440cm⁻¹ 区域出现了归属于一OOH 或一OH 的特征吸收峰. 因此 C₆₀ 作

* 1995-05-30 收稿; 1996-08-27 修稿; 国家自然科学基金资助; ** 联系人

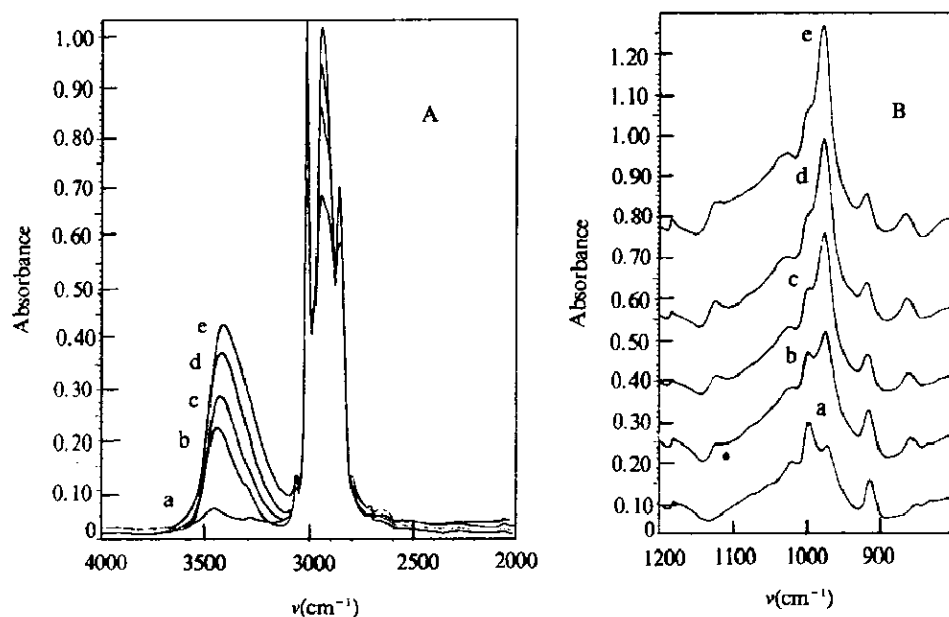
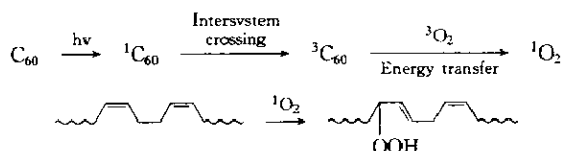


Fig. 1 FT-IR spectra changes of cis-1,4-PB after different oxidation time in the presence of C_{60}

$[C_{60}] = 2.2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, $[\text{cis-1,4-PB}] = 1.0 \text{ wt\%}$

a. 0h; b. 2h; c. 4h; d. 6h; e. 8h

为敏化剂,促进了空气中的 $^3O_2$ 转化为 $^1O_2$,后者与 cis-1,4-PB 链上的双键发生了典型的“ene”反应,产生—OOH.随光照时间延长, cis-1,4-PB 上引入的—OOH 基团增多.以上过程可以用下式来描述:



为了定量地比较光氧化过程中 cis-1,4-PB 链上产生的—OOH 的浓度,我们用碘量法跟踪测试.图 2 为 cis-1,4-PB 的甲苯溶液(重量百分比浓度:1.0%)在不同的 C_{60} 浓度下,产物中的—OOH 含量随光照时间的变化.可以看到,—OOH 的含量随着 C_{60} 的浓度的增加而增大,这说明 C_{60} 敏化的单线态氧的浓度随之增大,当 C_{60} 的浓度为 $2.2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 时,经光照 5h 后,—OOH 基团的含量可达 $3.03 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \cdot \text{g PB}$.

图 3 为当 $[C_{60}] = 1.4 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 时, cis-1,4-PB 光氧化生成的—OOH 浓度随光照时间的变化.从图中可以看出, cis-1,4-PB 的稀溶液在光氧化反应中,—OOH 的生成量与所用 C_{60} 的浓度有关,而与 cis-1,4-PB 浓度关系不大.这也说明 C_{60} 在 cis-1,4-PB 光氧化反应中所起的敏化作用.

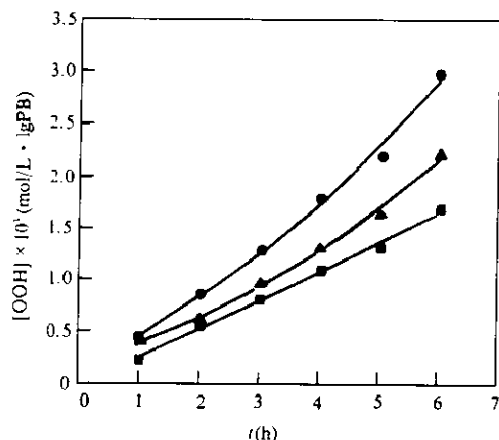


Fig. 2 The relationship between $[-OOH]$ and oxidation time when 1.0 wt % of cis-1, 4-PB was sensitized by C_{60}
 $[C_{60}]$: ● .2.2; ▲ .1.4; ■ $.0.8 \times 10^{-4}$ mol/L

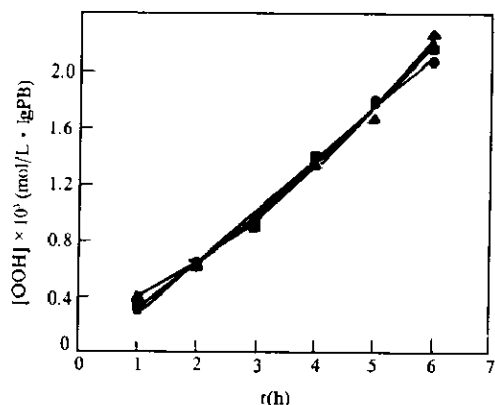


Fig. 3 The relationship between $[-OOH]$ and oxidation time when cis-1, 4-PB of different concentration was sensitized by 1.4×10^{-4} mol/L of C_{60}
 $[cis-1, 4-PB]$: ■ .0.5; ▲ .1.0; ● .1.5 wt %

2 C_{60} 敏化的 cis-1, 4-PB 光氧化过程中的顺反式异构化

从图 1B 可以看到, 在 970cm^{-1} 产生与 trans-烯键对应的特征吸收峰, 其强度也不断增加, 这说明在 cis-1, 4-PB 的氧化过程中, cis-双键结构也随之而发生了向 trans-双键的异构化, 这与文献报道以微波放电和染料敏化产生 $^1O_2$ 氧化 cis-1, 4-PB 的结果相似^[7,8].

在无强烈溶剂效应时, 普遍认为 $^1O_2$ 与烯烃的 ene 反应是通过一个六元环状过渡态. 因此, 这一反应中的顺反式异构化被认为很可能是由于这一环状过渡态的稳定构象所造成的.

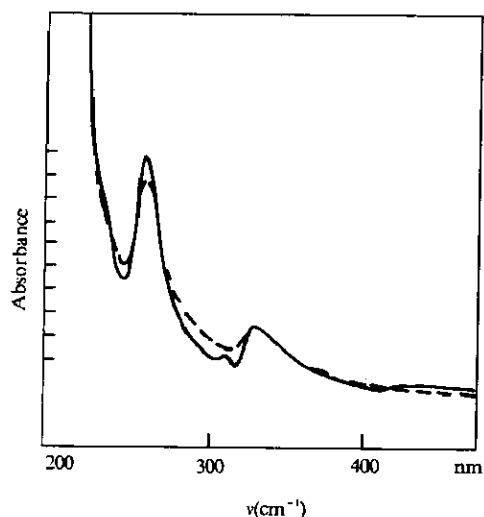


Fig. 4 UV spectra of cis-1, 4-PB/ C_{60} solution before (line) and after 4h of irradiation (dotted line)

3 cis-1, 4-PB 光氧化过程中紫外吸收光谱的变化

cis-1, 4-PB 在 C_{60} 存在下, 光照前及光照 4h 后的 UV 光谱见图 4. 光照前 328nm 和 256nm 为 C_{60} 的吸收带, cis-1, 4-PB 在此波数范围无特征吸收. 经光照 4h 后的反应体系无新吸收带出现, 也未发现吸收带位移的现象. 因此, 结合 IR 谱图可初步认为, 在反应过程中没有或只有少量羰基等生成.

REFERENCES

- 1 Kratschmer W, Lamb L D, Fostiropoulos K, et al. *Nature*, 1990, 347: 354 ~ 358
- 2 Talor R, Walton R M. *Nature*, 1993, 363: 685 ~ 693
- 3 Arbogast J W, Darmanyan A P, Foote C S, et al. *J Phys Chem*, 1991, 95: 11 ~ 12
- 4 Tokuyama H, Nakamura E. *J Org Chem*, 1994, 59: 1135 ~ 1138
- 5 Rabek J F, Lucki J, Ranby B. *Eur Polym J*, 1979, 15: 1089 ~ 1100, 1101 ~ 1110
- 6 Rabek J F, Ranby B. *Photochem Photobiol*, 1979, 30: 133 ~ 141
- 7 Ranby B, Rabek J F. *Photodegradation, Photo-oxidation and Photostabilization of Polymers Translated from English Edition* (Beijing), Academic Press, 1st Ed 1986
- 8 Kaplan M L, Kelleber P G. *J Polym Sci*, 1970, A-18: 3163 ~ 3175

 C_{60} -SENSITIZED PHOTO-OXIDATION OF cis-1, 4-POLYBUTADIENES

ZHOU Tao

(Department of Chemistry, Xinyang Teachers Colledge, Henan 464000)

CHEN Shuangji

(Department of Chemistry Branched Campus of Peking University Beijing 100083)

LI Zichen, ZHOU Xihuang, LI Fumian

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing 100871)

Abstract The photo-oxidation of cis-1, 4-polybutadiene in the presence of C_{60} was studied by pursuing the IR spectra changes with irradiation time and determination of the peroxide with spectrometric method. It was found that C_{60} acted as a effective photosensitizer to convert the molecular oxygen into singlet oxygen and thus the ene reaction of singlet oxygen with carbon-carbon double bonds in the polymer chain took place. The content of peroxide formed increased with the increase of the irradiation time and the concentration of C_{60} , but seemed to have little relation with the concentration of cis-1, 4-polybutadiene under current experimental conditions. Isomerization of double bonds with little carbonyl group formation were also observed during the photo-oxidation.

Key words C_{60} , Cis-1, 4-polybutadiene, Photo-oxidation