

自然条件下寿命超过一千天的含氟有机自由基

赵 祥 臻

(中国科学院上海有机化学研究所)

摘要 快速电子辐照 3-氧杂全氟十一烷基磺酸钾盐和 ω -氯 3-氧杂全氟十一烷基磺酸钾盐所生成的含氟有机自由基室温衰变缓慢, 寿命已超过一千天, 真空存放与空气存放无大差别。它们仍具有反应活性能够引发苯乙烯的聚合反应, 及使丙烯酸聚合。

关键词 自由基; 衰变; 电子自旋共振; 辐照; 氟化物。

前 言

常温常压下含氟有机自由基的缓慢衰变正在引起人们的注意, Аллаяров 等已报道他们的研究结果^[1~4]。我们已报道观察到以下结果: 3-氧杂全氟十一烷基磺酸钾盐 $[\text{F}(\text{CF}_2)_9\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_3\text{K}]$ (1) 快速电子辐照后生成的含氟自由基室温时存放 360 天仍然保持 $5.7 \times 10^{18} \text{ e/g}$ 自由基浓度, ω -氯-3-氧杂全氟十一烷基磺酸钾盐 $[\text{Cl}(\text{CF}_2)_9\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_3\text{K}]$ (2) 经快速电子辐照后生成的含氟自由基室温存放 411 天仍然保持 $1.8 \times 10^{18} \text{ e/g}$ 自由基浓度^[5]。此后我们继续用 ESR 观察上述含氟自由基存放时浓度的变化, 相应地研究它们的反应活性, 测定它们引发苯乙烯聚合反应及引发丙烯酸聚合反应。

结 果 与 讨 论

1. 快速电子辐照(1)(2)生成的含氟自由基室温时衰变

由表 1 及图 1~4 可知快速电子辐照(1)(2)生成的含氟自由基室温衰变缓慢, 寿命可超过一千天, 存放环境对自由基衰变影响不大, 真空存放与空气存放无大差别。表 1 的结果亦指出了含氟自由基虽然衰变缓慢, 但随着存放时间的增长, 其浓度逐步降低。(1)从 84 天的 $1.90 \times 10^{18} \text{ e/g}$ 减少到 1003 天的 $4.14 \times 10^{17} \text{ e/g}$; (2)从 79 天的 $7.40 \times 10^{18} \text{ e/g}$ 减少至 997 天的 $1.45 \times 10^{18} \text{ e/g}$ 。这是含氟自由基与 DPPH 等稳定自由基的区别。真空辐照室温存放 1035 天的含氟自由基仍然有着异常迅速的氧化反应能力。一旦接触空气, 立即转化为过氧化自由基, 在 ESR 谱图的低场部分出现新的谱线。真空辐照(2)暴露空气后 3 分钟, 8 分 55 秒, 13 分 10 秒的 ESR 谱图见图 5~7。

2. 快速电子辐照(1)(2)生成的含氟自由基引发苯乙烯聚合反应

表 2 结果表明, 快速电子辐照(1)(2)生成的含氟自由基, 室温存放 1000 天以上仍具有反应活性能够引发苯乙烯的聚合反应。随着存放时间的增长, 部分已衰变, 因而聚苯乙烯溶液的粘度亦随之降低。

表 1 $F(CF_2)_8O(CF_2)_2SO_3K$, $Cl(CF_2)_8O(CF_2)_2SO_3K$ 快速电子辐照含氟自由基室温衰变 (7.2×10^6 rad)
 Table 1 Decay of fluorine containing free radicals at room temperature in $F(CF_2)_8O(CF_2)_2SO_3K$ and $Cl(CF_2)_8O(CF_2)_2SO_3K$ irradiated with fast electrons (7.2×10^6 rad)

$F(CF_2)_8O(CF_2)_2SO_3$			$Cl(CF_2)_8O(CF_2)_2SO_3K_2$		
存放时间(天) Standing time (day)	存放环境 Standing enviro- nment	自由基浓度(e/g) Concentration of free radicals(e/g)	存放时间(天) Standing time (day)	存放环境 standing enviro- nment	自由基浓度(e/g) Concentraion of free radicals (e/g)
84	真空	1.90×10^{19}	79	真空	7.40×10^{18}
370	真空	5.70×10^{18}	411	真空	1.79×10^{18}
632	空气	1.80×10^{18}	643	空气	3.10×10^{18}
651	真空	1.56×10^{18}	646	真空	3.80×10^{18}
983	空气	9.69×10^{17}	997	真空	1.45×10^{18}
985	真空	1.30×10^{18}			
1003	真空	4.14×10^{17}			

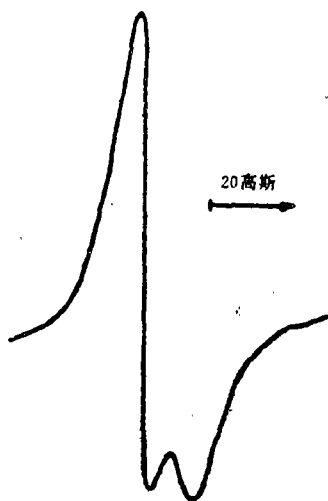


图 1 $F(CF_2)_8O(CF_2)_2SO_3K$ 空气辐照
 7.2×10^6 rad, 室温存放 983 天, 自由基
 浓度 9.69×10^{17} e/g

Fig 1 ESR spectrum from $F(CF_2)_8O(CF_2)_2SO_3K$
 Subjected to 7.2×10^6 rad in air and stored
 at room temperature for 983 days con-
 centration of free radical 9.69×10^{17} e/g

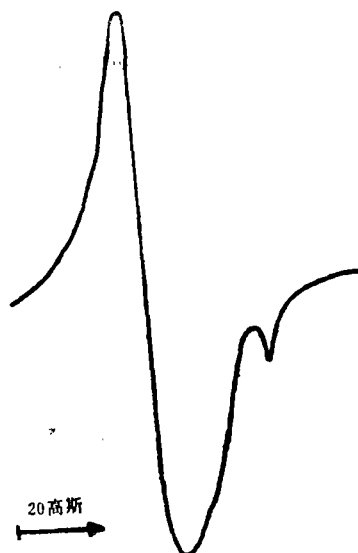


图 2 $F(CF_2)_8O(CF_2)_2SO_3K$ 真空辐照
 7.2×10^6 rad, 室温存放 985 天, 自
 由基浓度 1.3×10^{18} e/g

Fig 2 ESR spectrum from $F(CF_2)_8O(CF_2)_2SO_3K$
 Subjected to 7.2×10^6 rad in
 Vacuum and stored at room tempera-
 ture for 985 days concentration of
 free radical 1.3×10^{18} e/g

3. 室温存放对含氟自由基引发丙烯腈聚合的反应活性的影响

取室温存放三年的已辐照及未辐照(1)(2)各约 10 mg 加入 10 ml 丙烯腈, 于氮^气封管中 60℃ 反应 24~48 小时后, 已辐照化合物的封管内出现大量白色沉淀, 室温放置二个月后全部固化, 与此同时, 未辐照化合物的封管内前后无变化, 这一实验结果既证实含氟自由基在室温条件下衰变缓慢, 另一方面亦显示了含氟自由基的反应活性。(见表 3)

我们正在继续用 ESR 观察上述含氟自由基的室温衰变及研究这些含氟自由基的结构。

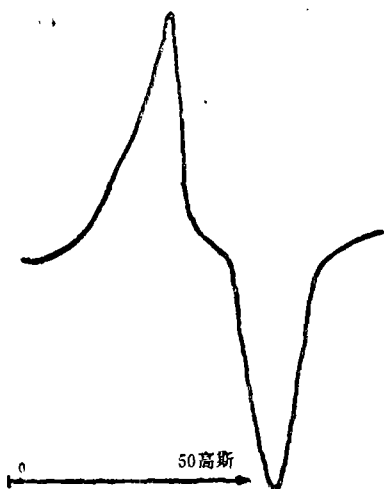


图 3 $\text{Cl}(\text{CF}_2)_8\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_3\text{K}$ 真空辐照
 $7.2 \times 10^6 \text{ rad}$ 室温存放 997 天, 自由
 基浓度 $1.45 \times 10^{18} \text{ e/g}$

Fig 3 ESR spectrum from $\text{Cl}(\text{CF}_2)_8\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_3\text{K}$ Subjected to $7.2 \times 10^6 \text{ rad}$ in vacuum and stored at room temperature for 997 days concentration of free radical $1.45 \times 10^{18} \text{ e/g}$

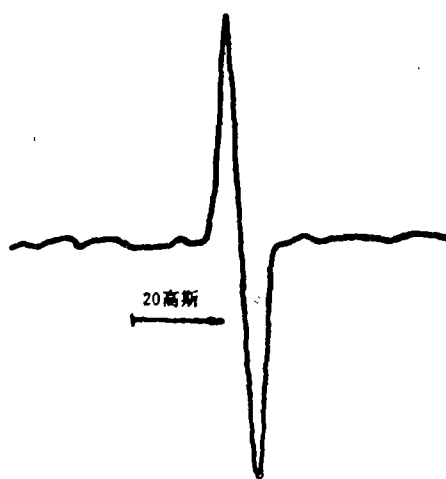


图 4 $\text{Cl}(\text{CF}_2)_8\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_3\text{K}$ 真空辐照
 $7.2 \times 10^6 \text{ rad}$ 室温存放 1035 天

Fig 4 ESR spectrum from $\text{Cl}(\text{CF}_2)_8\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_3\text{K}$ Subjected to $7.2 \times 10^6 \text{ rad}$ in vacuum and stored at room temperature for 1035 days

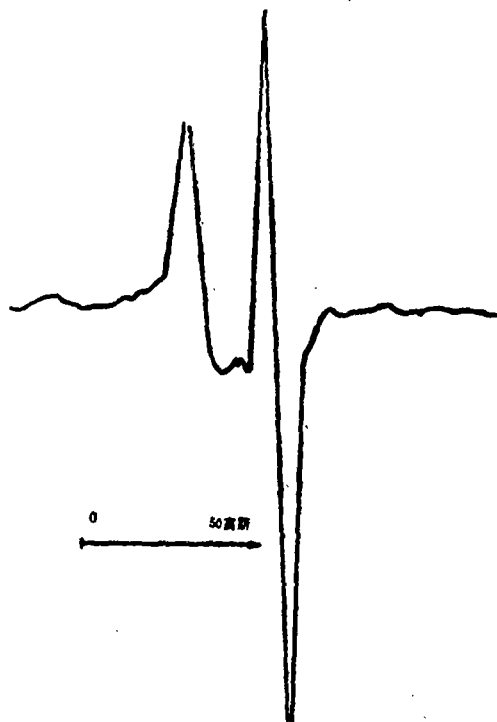


图 5 $\text{Cl}(\text{CF}_2)_8\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_3\text{K}$ 真空辐照
 $7.2 \times 10^6 \text{ rad}$, 室温存放 1035 天, 暴露
 空气 3 分钟后

Fig 5 ESR spectrum from $\text{Cl}(\text{CF}_2)_8\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_3\text{K}$ Subjected to $7.2 \times 10^6 \text{ rad}$ in vacuum and stored at room temperature for 1035 days after exposure to air for 3'

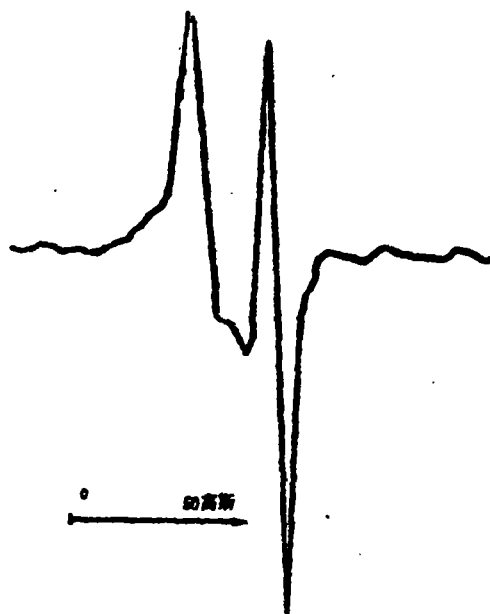


图 6 $\text{Cl}(\text{CF}_2)_8\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_3\text{K}$ 真空辐照
 $7.2 \times 10^6 \text{ rad}$, 室温存放 1035 天, 暴露
 空气 8'55"

Fig 6 ESR spectrum from $\text{Cl}(\text{CF}_2)_8\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_3\text{K}$ Subjected to $7.2 \times 10^6 \text{ rad}$ in vacuum and stored at room temperature for 1035 days after exposure to air for 8'55"

表 2 $F(CF_2)_8O(CF_2)_2SO_3K, Cl(CF_2)_8O(CF_2)_2SO_3K$ 快速电子辐照含氟自由基引发苯乙烯聚合反应 (120 mg 钾盐加入 20 ml 苯乙烯) $N_2, 50^\circ C$ 48 小时

Table 2 Fluorine containing free radicals in $F(CF_2)_8O(CF_2)_2SO_3K$ and $Cl(CF_2)_8O(CF_2)_2SO_3K$ irradiated with fast electrons initiated the polymerization reaction of styrene (added 120 mg potassium salts in 20 ml styrene) $N_2, 50^\circ C$ 48 hours.

含氟化合物 Fluorine containing compound	辐照条件 Irradiation condition	室温存放天数 Sanding time at room temperature(day)	$\eta, 30^\circ C$
$F(CF_2)_8O(CF_2)_2SO_3K$	未辐照		1.843
	7.2×10^6 rad(空气)	65	12.07
	7.2×10^6 rad(空气)	277	11.99
	7.2×10^6 rad(空气)	1099	7.916
$Cl(CF_2)_8O(CF_2)_2SO_3K$	未辐照		1.58
	7.2×10^6 rad(N_2)	344	24.64
	7.2×10^6 rad(真空)	573	42.15
	7.2×10^6 rad(空气)	1036	13.77

表 3 全氟烷基醚磺酸钾盐快速电子辐照含氟自由基引发丙烯腈聚合 (10 mg 钾盐加入 10 ml 丙烯腈)

Table 3 Fluorine containing free radicals in potassium perfluoroalkyl ether sulfonates irradiated with fast electrons initiated the polymerization reaction of acrylonitrile added 10 mg potassium salts in 10 ml acrylonitrile.

化合物 Compound	辐射剂量 Irradiation dose (rad)	反应条件 Reaction condition	结果 Result
$F(CF_2)_8O(CF_2)_2SO_3K$	7.2×10^6 室温存放三年 Standing at room temperature for 3 years	$N_2, 60^\circ C, 24 h$ 室温放置二个月 Standing at room temperature for 2 months	全部固化 Wholly solidified
	未辐照 Unirradiated	$N_2, 60^\circ C, 24 h$ 室温放置二个月 Standing at room temperature for 2 months	无变化 Unchanged
$Cl(CF_2)_8O(CF_2)_2SO_3K$	7.2×10^6 室温存放三年 Standing at room temperature for 3 years	$N_2, 60^\circ C, 24 h$ 室温放置二个月 Standing at room temperature for 2 months	全部固化 wholly solidified
	未辐照 Unirradiated	$N_2, 60^\circ C, 24 h$ 室温放置二个月 Standing at room temperature for 2 months	无变化 Unchanged

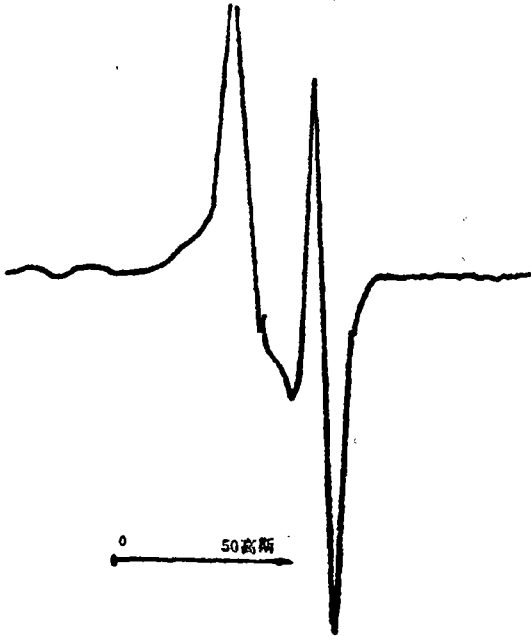


图 7 $Cl(CF_2)_8O(CF_2)_2SO_3K$ 真空辐照剂量 7.2×10^6 rad 室温存放 1035 天, 暴露空气 13'10"

Fig 7 $Cl(CF_2)_8O(CF_2)_2SO_3K$ Irradiated
Fig 7 ESR spectrum from $Cl(CF_2)_8O(CF_2)_2SO_3K$. Subjected to 7.2×10^6 rad in vacuum and stored at room temperature for 1035 days after exposure to air 13'10"

参 考 文 献

- [1] Б. Л. Туманский, Изв. АН СССР. Сер. химия., 2222(1981).
[2] С. Р. Аллаяров, Изв. АН СССР Сер. Химия., 1225(1983).
[3] В. И. Гольоанский, Изв. АН СССР. Сер. Хим., 1448~1449(1983).
[4] С. Р. Аллаяров, Химия Высок. Энергия., 17(2). 178~179(1983).
[5] 赵祥臻, 李宗珍, 有机化学, 4, 279(1982).

(1984年4月9日收到)

FLUORINE CONTAINING ORGANIC RADICALS WITH LIFETIME OVER 1000 DAYS UNDER ORDINARY CONDITIONS

Zhao Xiangzhen

(Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica, Shanghai, China)

ABSTRACT Decay of fluorine containing organic radicals produced by fast electron irradiation of potassium 3-oxa fluoroundecane sulfonate potassium ω -chloro 3-oxa fluoroundecane sulfonate was slowly at room temperature. their lifetime were over 1000 days. Radicals still had active reactivity as they could initiated the polymerization of styrene and acrylonitrile. There were no distinct difference in lifetime of radicals, produced either under vacuum or in the presence of air.

KEY WORDS Free radical; Decay; Electron spin resonance; Irradiation; Fluorine compound.