

应用清除剂的多重效应研究环己烷和 4-甲基-4-苯基-2-戊酮体系的辐解机理

张 南 吴季兰

(北京大学, 北京)

摘要 本文报道了应用清除剂的多重效应研究 4-甲基-4-苯基-2-戊酮(MPP)对环己烷辐解抑制的机理。实验发现在环己烷-MPP二元体系辐解过程中,除了激发能传递外,还存在MPP对氢原子俘获过程。实验结果给出该过程的速率常数为 $2.5 \times 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 热氢原子的产额为 1.5。

关键词 环己烷, 辐解机理, 多重效应

环己烷的辐解机理已有较为广泛的研究^[1-3]。其主要辐解产物的 G 值为: 氢气 5.5, 环己烯 3.2, 二环己烷 1.9。有人研究了一些典型的电子、离子和自由基清除剂对环己烷辐解的影响^[4,5], 发现辐解产物的来源可以是离子态, 也可以是激发态, 还可以是自由基反应的产物。脉冲辐解并证明^[6,7], 环己烷激发态与一些含苯环的清除剂之间发生了激发能传递。

在清除实验中,很少有只与一种活性粒子起反应的清除剂,通常情况下清除剂具有多重效应。本文应用 MPP 的多重清除效应,通过对比已知的敏化效应^[8]和抑制效应,区分了环己烷-MPP 二元体系中不同的转移过程。MPP 的激发单重态特征地分解为 α -甲基苯乙烯(α -MS), 可用作激发单重态和亚激发电子的探针^[8]。MPP 是一个含苯基的酮,在转移激发能的同时,还能有效地清除氢原子^[9,10]。本文将讨论 MPP 用作热氢原子的探针。

实 验 部 分

1. 试剂

环己烷为分析纯,纯化后经气相色谱分析未发现不饱和杂质。MPP 按文献的方法[8]合成,纯度大于 99.9%。

2. 辐照

样品装入样品管后用高纯氮通气 20 min 除氧,封管,⁶⁰Co γ 射线辐照,剂量率用硫酸亚铁剂量计标定,取 $G(\text{Fe}^{3+}) = 15.5$, $\epsilon(305 \text{ nm}) = 2200 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 剂量率为 $6.0 \times 10^{17} \text{ eV} \cdot \text{ml}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

3. 分析

辐解产物用岛津 GC-9 A 气相色谱仪分析。氢气用 $5 \times 10^{-10} \text{ m}$ 分子筛填充柱分析,检测器为热导池,液相产物用石英弹性毛细管柱 OV-101 (27 m $\times$ 0.25 mm) 或 PEG 20 M (71 m $\times$ 0.25 mm) 分析,用氢火焰检测器,程序升温。

结果与讨论

1. MPP 对环己烷辐解液相产物的抑制

首先观察纯环己烷的辐解,求得外推吸收剂量为零时,主要辐解产物的产额为:环己烯 3.2 ± 0.3 ,二环己烷 1.9 ± 0.2 ,氢气 5.5 ± 0.5 ,与文献报道结果一致。

当环己烷中加入清除剂 MPP 时,其辐解产物的 G 值下降,下降的程度记为 ΔG 。实验发现, MPP 对液相产物(LP)环己烯、二环己烷的抑制规律相同。抑制的程度 ΔG 在所观察的吸收剂量范围($1 \times 10^{19} - 1 \times 10^{20} \text{ eV} \cdot \text{ml}^{-1}$)内与吸收剂量无关。当 MPP 浓度 $< 0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, G 值下降很快,在 MPP 浓度较大时, G 值下降很慢,最后有一部分 G 值不为 MPP 所抑制,说明这部分产物来自环己烷的快速分解。实验结果见图 1 和表 1。

Tab 1. The radiolysis of cyclohexane-MPP system (dose = $1.0 \times 10^{19} \text{ eV/ml}$)

[MPP] ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\Delta G(s_1)$	G_{H_2}	$\Delta G_{H_2}^{\text{total}}$	$\Delta G_{H_2}^B$	G_{LP}	$\Delta G_{LP}^{\text{total}}$	ΔG_{LP}^B	$\Delta G_{LP}^B(9)$
0	0	5.51	0	0	4.80	0	0	0
0.002	0.12	5.16	0.35	0.23	4.45	0.35	0.23	0.12
0.005	0.26	4.80	0.71	0.45	4.08	0.72	0.46	0.23
0.007	0.35	4.61	0.90	0.55	3.89	0.91	0.56	0.29
0.010	0.45	4.36	1.15	0.70	3.56	1.24	0.79	0.44
0.020	0.69	4.06	1.45	0.76	3.30	1.50	0.81	0.43
0.030	0.86	3.71	1.80	0.94	3.00	1.80	0.94	0.47
0.047	1.00	3.46	2.05	1.05	2.70	2.10	1.10	0.58
0.070	1.13	3.21	2.30	1.17	2.47	2.33	1.22	0.62
0.100	1.22	2.96	2.55	1.33	2.25	2.55	1.33	0.67

$\Delta G(s_1)$ is calculated using $G(s_1) = 1.5$ and $k_t = 4.1 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1[8]}$, $\Delta G_{H_2}^B = \Delta G_{H_2}^{\text{total}} - \Delta G(s_1)$, G_{LP} represents the sum of the yields of cyclohexene and bicyclohexyl, $\Delta G_{LP}^B = \Delta G_{LP}^{\text{total}} - \Delta G(s_1)$, $\Delta G_{LP}^B(9)$ represents the depression of liquid product yields caused by reaction (9) in process B, and equals $\Delta G_{LP}^B - 1/2 \Delta G_{H_2}^B$.

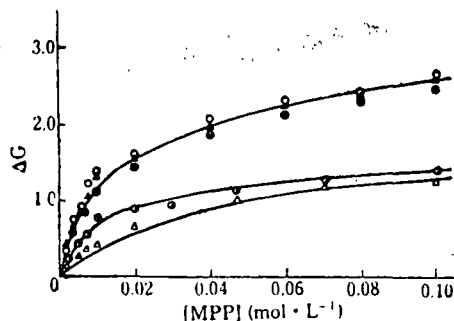


Fig 1. The sum of the depressions of the yields of cyclohexane and bicyclohexyl on MPP concentrations (○) for dose = $1.0 \times 10^{19} \text{ eV/ml}$, (▲) for dose = $7.5 \times 10^{19} \text{ eV/ml}$, (●) for dose = $1.0 \times 10^{20} \text{ eV/ml}$, (△) for $\Delta G(s_1)$ calculated from $G(s_1) = 1.5$ and $k_t = 4.1 \times 10^{10} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1[8]}$, (○) for ΔG_{LP}^B

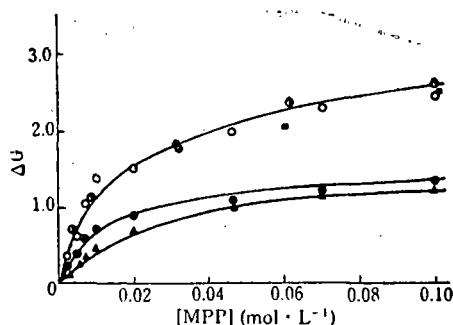


Fig 2. The depression of the yield of hydrogen gas on MPP concentrations (○) for dose = $1.2 \times 10^{19} \text{ eV/ml}$, (●) for dose = $2.3 \times 10^{19} \text{ eV/ml}$, (■) for dose = $3.4 \times 10^{19} \text{ eV/ml}$, (▲) for $\Delta G(s_1)$ calculated from $G(s_1) = 1.5$ and $k_t = 4.1 \times 10^{10} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1[8]}$, (●) for $\Delta G_{H_2}^B$

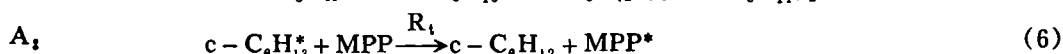
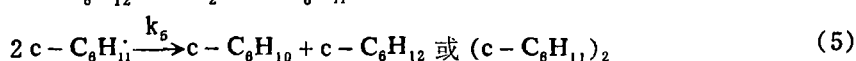
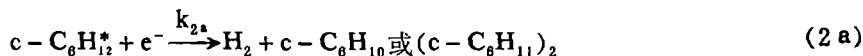
图中结果显示, 在环己烯与二环己烷 G 值下降总和扣除由于环己烷的激发能向 MPP 转移所引起的部分 ($\Delta G_{(s_1)}$)^[8], 显然还存在另一个十分重要的过程 (ΔG_{LP}^B)。本文通过以后的动力学分析认为这个过程为 MPP 俘获热氢原子。当 MPP 浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 这两个过程各占约 50%。

2. MPP 对环己烷辐解气相产物的抑制

图 2 为 MPP 对环己烷辐解气相产物氢气的抑制的结果。同样, 在观察的剂量范围内, 抑制的程度与剂量无关。并且, 抑制的程度与相应 MPP 浓度下液相产物的抑制程度相当。

3. 抑制动力学及处理结果

由环己烷-MPP 体系激发能传递的结果^[8], 可写出如下反应机理:



其中, 由反应 (2a)、(2b) 所产生的氢气的产额记为 G_1 , 由反应 (3a)、(3b) 及 (4) 所产生的氢气的产额记为 G_2 , 这部分氢气可通过反应 (8) 而被 MPP 抑制。当 $[MPP] = 0$ 时, 显然 $G_1 + G_2 = 5.5$ 。

$$(1) \text{ 过程 A } G_{MPP}^* = G(s_1) \frac{k_t[MPP]}{k_{2b} + k_{3b} + k_t[MPP]} \quad (10)$$

前文^[8]已经得到 $G(s_1) = 1.5$, $k_t = 4.1 \times 10^{10} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

(2) 过程 B 从氢气的实验结果有

$$\frac{1}{\Delta G_{H_2}^B} = \frac{1}{G_2} \left(1 + \frac{k_4}{k_8} \cdot \frac{[c-C_6H_{12}]}{[MPP]} \right) \quad (11)$$

$\Delta G_{H_2}^B$ 为由于过程 B 所引起的氢气的产额的下降。从环己烯及二环己烷(液相产物)的实验结果有

$$\frac{1}{\Delta G_{LP}^B(9)} = \frac{2}{G_2} \left(1 + \frac{k_4}{k_8} \cdot \frac{[c-C_6H_{12}]}{[MPP]} \right) \quad (12)$$

其中 $\Delta G_{LP}^B(9)$ 为过程 B 中反应 (9) 所引起的液相产物产额的下降。处理结果见图 3。从图 3 中气相产物的结果可得 $G_2 = 1.47$, $k_8 = 2.4 \times 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 从液相产物的结果可得 $G_2 = 1.54$, $k_8 = 2.5 \times 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, k_4 取文献结果为 $5 \times 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[11]。

上列结果是合理的。Asmus 等^[4]研究了一系列烯烃类氢原子清除剂对环己烷辐解的抑制, 也

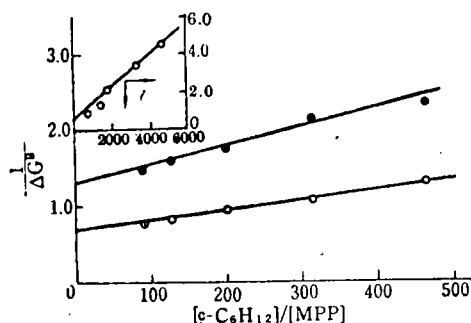


Fig3. The relationship between $1/\Delta G^B$ and $[c-C_6H_{12}]/[MPP]$ (○) for the results from the hydrogen gas depression, (●) for the results from the cyclohexane and bicyclohexyl depression.

Tab 2. The source of hydrogen gas in cyclohexane radiolysis

	Molecular	Atomic	G_{total}
Ionic state	2.7(3.01)	1.3(0.89)	4.0(3.9)
Excited state	2.3(1.2)	0.2(0.57)	1.5(1.7)
G_{total}	4.0(4.21)	1.5(1.46)	5.5(5.67)

括号内的数据取自文献[4]的结果

提出了来自氢原子过程可被猝灭的氢气产额为1.5。文献中也有报道氢原子与苯乙酮的反应速率常数为 $1.3 \times 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [12]。

应用环己烷激发态分解为分子产物和分解为自由基比率的结果 $\phi = 6.1$ [9], 可对

Asmus 等关于环己烷辐解产物氢气的来源作修正结果见表2。

同时, 应用 $c-C_6H_{11}$ 自由基歧化: 重合 = 1.1 [11], 可求得液相产物的物料平衡和每一个过程对产物的贡献:

		H_2	$c-C_6H_{12}$	$(c-C_6H_{11})_2$
$G = 1.5$	$c-C_6H_{12}^* \rightarrow H_2 + c-C_6H_{10}$	1.3	1.3	0
	$c-C_6H_{12}^* \rightarrow H \cdot + c-C_6H_{11}^*$	0.2	0.11	0.095
$G = 1.3$	$c-C_6H_{12}^* + e^- \rightarrow H \cdot + c-C_6H_{11}^*$	1.3	0.68	0.62
$G = 2.7$	$c-C_6H_{12}^* + e^- \rightarrow H_2 + c-C_6H_{10}$	2.7	1.40	1.28
	or $(c-C_6H_{11})_2$			
	total	5.5	3.5	2.0
	experimental	5.5	3.2	1.9
	Δ	0	0.3	0.1

液相产物产额理论值略高于实测值, 这是因为环己烷辐解时还能生成其它次要的液相产物。在上述动力学处理中, 所得热氢原子产额在很宽的 MPP 浓度内为常数, 说明热氢原子主要来自离子态的分解, 即环己烷激发单重态原子分解占其总分解份额很小部分, 这与文献[9]的结果是一致的。MPP 俘获热氢原子形成的 MPPH $\cdot$ 自由基能有效地与环己烷自由基反应, 说明热氢原子未扩散, 与环己烷自由基靠得很近。MPPH $\cdot$ 与 $c-C_6H_{11}$ 的反应主要是歧化反应, 因为未观察到二者重合而形成的聚合物。

结 论

清除剂的多重效应是不可避免的, 但只要其中一种或两种效应是单独可测的, 那就可通过对比敏化效应和抑制效应来区分清除剂的多重效应。MPP 在用作激发单重态和亚激发电子的探针的同时, 还可用作热氢原子的探针。实验求得环己烷辐解时热氢原子产额为1.5, 热氢原子与 MPP 反应的速率常数为 $2.5 \times 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

参 考 文 献

- 1 Dyne P J, Stone J A. *Can. J. Chem.*, 1964, 39,2381
- 2 Ho S K, Freeman G R. *J. Phys. Chem.*, 1964, 68,2189
- 3 Wojnárovits L, Földiák G. *Radiochem. Radioanal. Letters*, 1975, 21,261
- 4 Asmus K D, Warman J M, Schuler R H, *J. Phys. Chem.*, 1970, 74,246
- 5 Bansal K M, Schuler R H. *J. Phys. Chem.*, 1970, 74,3924
- 6 Beck G, Thomas J K. *J. Phys. Chem.*, 1972, 76,3856
- 7 Katsumura Y, Tagawa S, Tabata Y. *J. Phys. Chem.*, 1980, 84,833
- 8 Zhang Nan, Wu Jilan. *Radiat. Phys. Chem.*, 1991, 38,383
- 9 Wojnarovits L. *J. Photochem.*, 1984, 24,341
- 10 Hardick T J. *J. Phys. Chem.*, 1962, 66,117
- 11 Spinks J W T, Woods R. *J. An Introduction to Radiation Chemistry*, 1976,147
- 12 Anbar M, Meyerstein D, Neta P. *Nature, London*, 1966, 209,1348

(稿件收到日期: 1991年3月11日)

USING MULTIPLE SCAVENGER EFFECTS TO INVESTIGATE THE RADIOLYSIS MECHANISM OF CYCLOHEXANE AND 4-METHYL-4-PHENYL-2- PENTANONE SYSTEM

Zhang Nan Wu Jilan
(*Peking University, Beijing*)

ABSTRACT Using multiple scavenger effects to investigate the radiolysis of cyclohexane has been reported. It was found that in the radiolysis of cyclohexane and 4-methyl-4-phenyl-2-pentanone, besides the excitation energy transfer, there is another important process happened, i. e., the capture of thermal hydrogen atoms. The rate constant of such process is obtained to be $2.5 \times 10^9 \text{ Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$, and the yield of the thermal hydrogen atoms 1.5 is also obtained.

KEYWORDS Cyclohexane, Radiolysis mechanism, Multiple scavenger effects