

1003-7713/2004/02-113-3

快 报

# 亚磷酸三苯酯臭氧化合物分解产生单重态氧的研究\*

刘 明, 沈关林, 杨何平, 沙国河\*\*, 张存浩

(中国科学院大连化学物理研究所, 分子反应动力学国家重点实验室, 大连 116023)

关键词: 亚磷酸三苯酯臭氧化合物; 碘化学激光; 单重态氧

中图分类号: O644.18 文献标识码: A

## Generation of Singlet Oxygen by Decomposition of Triphenyl Phosphite Ozonide\*

Liu Ming, Shen Guanlin, Yang Heping, Sha Guohe\*\*, Zhang Cunhao

(State Key Laboratory of Molecular Reaction Dynamics, Dalian Institute  
of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023)

**Abstract** This letter reports a study on producing gas-phase  $O_2(a^1\Delta)$  by decomposition of triphenyl phosphite ozonide ( $(C_6H_5O)_3PO_3$ , TPPO<sub>3</sub>) under a number of reaction conditions. For the first time, the cooperative emission at wavelengths 634 and 703 nm of  $O_2(a^1\Delta)$  generated by TPPO<sub>3</sub> decomposition are observed. Specifically, under the condition of catalyzed decomposition by pyridine of TPPO<sub>3</sub> solution in  $CFCl_3$  at low temperature, the emission spectrum is the same as that from the basic hydrogen peroxide plus chlorine reaction. This shows the feasibility of developing a new source for singlet delta oxygen. However, in the experiments of spontaneous decomposition of solid TPPO<sub>3</sub> and thermal decomposition of TPPO<sub>3</sub> solution on a high temperature surface, the spectra have a wide emission background around the 634 and 703 nm peaks, which indicates the production of some excited species than  $O_2(a^1\Delta)$ . Besides, there are about 2% ~ 3% CO and 1.5% ~ 2% CO<sub>2</sub> in the gaseous products together with a small amount of insoluble in acetone solid product, which imply that other than the formation of  $O_2(a^1\Delta)$  and TPPO by unimolecular decomposition of TPPO<sub>3</sub>, more complicated reactions may take place. The study of the reaction mechanism, the optimization of the expertise of  $O_2(a^1\Delta)$  generation by TPPO<sub>3</sub> decomposition as well as measurement of absolute concentration of  $O_2(a^1\Delta)$  are under way.

**Keywords** Triphenyl phosphite ozonide, Chemical oxygen-iodine laser, Singlet oxygen

现在世界上功率最大的短波长化学激光、碘化学激光是以亚稳态的  $O_2(a^1\Delta)$  作为储能分子, 通过近共振碰撞传能给碘原子, 使碘原子激发而发射

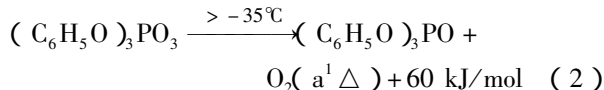
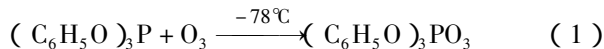
激光, 因此,  $O_2(a^1\Delta)$  的发生是其主要关键技术. 目前使用的方法是  $H_2O_2$  的碱溶(BHP)与  $Cl_2$  气反应<sup>[1]</sup>. 它具有化学效率高的优点, 但此方法产生的

\* Project supported by 973 program (1999075303) and the Knowledge Innovation Program of the Chinese Academy of Sciences (DICP k2003F2).

\*\* Corresponding author, E-mail: ghsha@diep.ac.cn Received 5 April 2004.

$O_2(a^1\Delta)$  中含有水份,而水对碘原子具有强的猝灭作用;另外, BHP 不能长期保存,氯气还有毒性。

1961 年 Thompson 发现,在  $-78^\circ\text{C}$  时亚磷酸三苯酯 (TPP) 与  $O_3$  加成为亚磷酸三苯酯臭氧化合物 (TPPO<sub>3</sub>)<sup>[2]</sup>,并在高于  $-35^\circ\text{C}$  分解产生  $O_2(a^1\Delta)$ 。



用核磁共振等方法测得 TPPO<sub>3</sub> 的结构为有三个苯氧基的五配位磷原子与臭氧形成的四员环<sup>[2,3]</sup>。前人主要研究了在低温液相条件下 TPPO<sub>3</sub> 的分解动力学,利用它与共轭烯烃等的加成反应证明了在液相中分解产生的初生态氧为单重态<sup>[4]</sup>,并发现吡啶等化合物可在低温下催化加速 TPPO<sub>3</sub> 分解<sup>[5]</sup>,但真正测量气相中生成  $O_2(a^1\Delta)$  的研究甚少,唯一的实验产率仅为 0.01%<sup>[4]</sup>。2001 年 John Vetrovec 提出利用 TPPO<sub>3</sub> 热分解产生气相  $O_2(a^1\Delta)$  作为碘化学激光单重态氧源的设想,粗略计算了气相  $O_2(a^1\Delta)$  的产率可达 50%<sup>[6]</sup>。但所提方案未见有实验报道。我们分析认为,要获得高浓度的气相  $O_2(a^1\Delta)$ ,既要使  $O_2(a^1\Delta)$  能快速生成,同时又应减少其扩散到气相的时间以减小  $O_2(a^1\Delta)$  的猝灭。据此,我们试探了固体 TPPO<sub>3</sub> 自发分解、高浓度 TPPO<sub>3</sub> 低温催化分解和固体表面热分解等几种实验方案,首次观测到了  $O_2(a^1\Delta)$  的协同辐射光谱,表明有相当浓度的气相单重态氧生成。TPPO<sub>3</sub> 分解产生  $O_2(a^1\Delta)$  具有无水、保存时间长、无毒等优点<sup>[6]</sup>。因此,它的实现有可能大大提高现有碘化学激光的性能,也有可能为  $O_2(b^1\Sigma - X^3\Sigma)(0,1)\lambda = 870 \text{ nm}$  的新短波长化学激光方案<sup>[7]</sup>的实现提供能源。

我们用两种方法制备 TPPO<sub>3</sub> 溶液:① 将盛有溶剂 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  或  $\text{CFCl}_3$ ) 的三口瓶在  $-78^\circ\text{C}$  下通入臭氧使溶液颜色变蓝,同时将预冷的含一定量 TPP 的溶剂缓慢的滴入并保持溶液呈深蓝色不变。完毕后用氮气吹走剩余的臭氧,使溶液变为无色。② 将  $O_3$  通入到  $-78^\circ\text{C}$  含一定量 TPP 的溶剂中,直至溶液颜色变蓝,然后用氮气吹走剩余的  $O_3$ 。通过对 TPPO<sub>3</sub> 低温分解产生氧气的产率分析发现方法①可得到 98% 的 TPPO<sub>3</sub>,方法②只得到 78%。这和文献基本一致,可能是由于 TPP 与 TPPO<sub>3</sub> 共存时会部分发生反应<sup>[2]</sup>,生成 TPP,  $2\text{TPP} + \text{TPPO}_3 \xrightarrow{-78^\circ\text{C}} 3\text{TPPO}$ ,

这一点对于制备高浓度的 TPPO<sub>3</sub> 溶液很不利。

TPPO<sub>3</sub> 固体室温自发分解。图 1 是 TPPO<sub>3</sub> 固体的制备与自发分解的装置图,装置中 CCD 用来拍摄光谱,光电倍增管记录发光脉冲波形,热电偶测量分解时温度变化,气相色谱仪对产物气体进行分析。

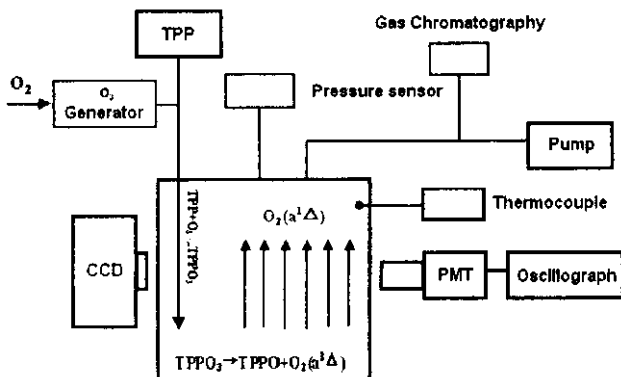
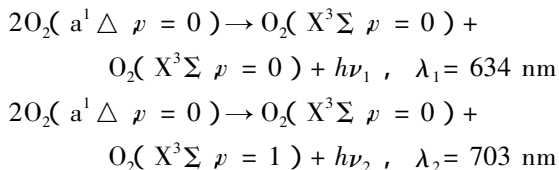


图 1 TPPO<sub>3</sub> 固体的制备与自发分解的装置图

Fig. 1 The experiment setup

实验时在  $-78^\circ\text{C}$  下将 TPPO<sub>3</sub> 溶液中的溶剂用真空泵抽干,得到 TPPO<sub>3</sub> 白色固体,然后撤去冷阱,在真空瓶中使其自然升温。当升至  $0^\circ\text{C}$  以上时,突然爆发分解反应,温度瞬间上升到  $120^\circ\text{C}$  以上(实际升温可能更高,因热电偶响应时间不够快,图 2b)。在分解过程中看到了瞬间的红光,光谱脉冲宽度为 50 ms,且光强随 TPPO<sub>3</sub> 量的增大而增强(图 2a)。

图 3a 是用 CCD 光谱仪测到的 TPPO<sub>3</sub> 自发分解的发光光谱,主要有 634 和 703 nm 两个峰,它们是由两个  $O_2(a^1\Delta)$  的协同辐射产生的:



为了比较,图 3d 中给出了 BHP +  $\text{Cl}_2$  反应生成的  $O_2(a^1\Delta)$  的协同辐射光谱,可见二者的谱峰位置一致。但前者有一明显的连续光本底,表明除  $O_2(a^1\Delta)$  外,还有别的辐射分子存在。表 1 是固体 TPPO<sub>3</sub> 分解气体产物的色谱分析结果,发现其中含有 2% ~ 3% 的 CO 和 1.5% ~ 2%  $\text{CO}_2$ 。

TPPO<sub>3</sub> 低温催化分解。为减小  $O_2(a^1\Delta)$  的猝灭,用  $\text{CFCl}_3$  作溶剂( $O_2(a^1\Delta)$  在  $\text{CFCl}_3$  中的寿命为 24 ms)制备了 1.2 mol/L 的 TPPO<sub>3</sub> 溶液,在  $-30 \sim -60^\circ\text{C}$  下滴入吡啶。实验中观测到 TPPO<sub>3</sub> 迅速分解并产生大量气泡,可以看到红光,其光谱见图 3b,没

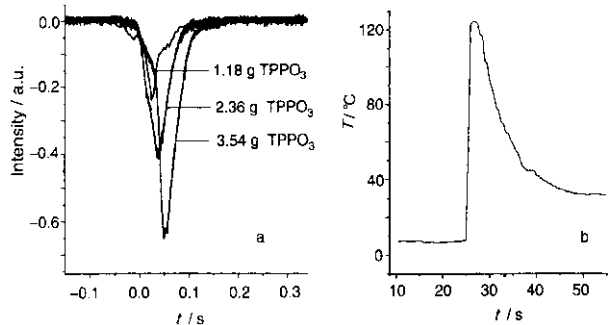


图 2 TPPO<sub>3</sub> 自发分解发光脉冲波形及反应中的升温曲线

Fig. 2 The visible emission pulse waveform (a) and temperature vs. time (b) in TPPO<sub>3</sub> spontaneous decomposition

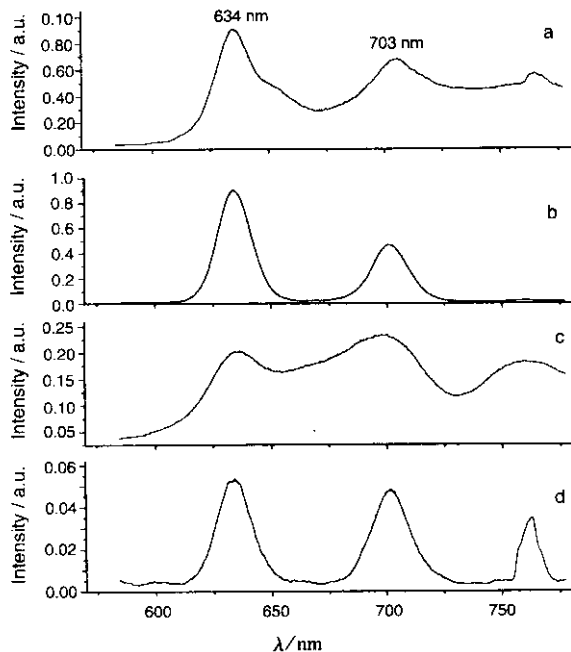


图 3 几种不同 TPPO<sub>3</sub> 分解方法记录到的 O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>Δ) 协同辐射光谱及其与标准的 BHP + Cl<sub>2</sub> 产生的 O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>Δ) 光谱的比较

a. 自发分解; b. 吡啶催化分解 (-30 ~ -60°C);  
c. 固体表面热分解 (~150°C); d. BHP + Cl<sub>2</sub>.

Fig. 3 The cooperative emission spectra of O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>Δ) generated by different methods and their comparison with typical spectrum generated by BHP + Cl<sub>2</sub> reaction

a. Spontaneous decomposition; b. Catalyzed decomposition by pyridine in -30 ~ -60°C; c. Thermal decomposition on solid surface at ~150°C; d. BHP + Cl<sub>2</sub>.

有连续本底,表明发光分子为纯的 O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>Δ)。

用 CFCl<sub>3</sub> 作为溶剂,制备了 1.2 mol/L 的 TPPO<sub>3</sub> 溶液,用加热的氮气引射使溶液呈雾滴状喷到快速旋转的热板(约 150°C)的表面。实验中观察到了红光,光谱见图 3c,可看到有相当大的连续光本底。

表 1 固体 TPPO<sub>3</sub> 自发分解气体产物组成

Table 1 The composition of gas product produced by TPPO<sub>3</sub> spontaneous decomposition

Experimental No.	O <sub>2</sub> %	CO %	CO <sub>2</sub> %
06-17-b	95.4	2.9	1.7
06-19-a	95.9	2.6	1.5
06-19-b	95.7	2.4	1.9
06-23-b	96.1	2	1.9

我们由上述实验证明了 TPPO<sub>3</sub> 分解是可以产生较高浓度的气相 O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>Δ),但热分解时(自发分解也是热分解)除 O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>Δ)的协同辐射外,还有一连续光的本底。因为 TPPO<sub>3</sub> 单分子分解放出的能量不足以发出 600 ~ 800 nm 的辐射光,可设想这是在 TPPO<sub>3</sub> 浓度较高时,由两个 TPPO<sub>3</sub> 分子碰撞反应生成较高能量激发态大分子的辐射。所以热分解法可能不适用于氧碘化学激光能源。低温催化的光谱是纯的 O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>Δ)辐射,有较好的应用前景。以上实验也表明,在固体或高浓度 TPPO<sub>3</sub> 分解时,都有少量 CO、CO<sub>2</sub> 产生,且固体产物为红棕色,少量不溶于丙酮(TPP 无色,溶于丙酮),说明在这种条件下 TPPO<sub>3</sub> 分解除按(2)式外,还有少量副反应发生,确切的机理尚待进一步研究。现正在探索更好的工艺方法和测定 O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>Δ)的绝对浓度,以满足作为化学激光 O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>Δ)发生源的需要。

## 参 考 文 献

- [1] Zhuang Qi (庄琦), Sang Fengting (桑凤亭), Zhou Dazheng (周大正). Short Wave Chemical Laser (短波长化学激光), Beijing (北京): National Defense Industrial Press (国防工业出版社), 1997.
- [2] Thompson Q E. *J. Am. Chem. Soc.*, 1961, **83**: 845
- [3] Jeff L Langeland, Nick H Werstiuk. *Can. J. Chem.*, 2003, **81**: 525
- [4] Murray R W, Kaplan M L. *J. Am. Chem. Soc.*, 1969, **91**: 5358
- [5] Paul D Bartlett, G David Mendenhall, Cana L Durham. *J. Org. Chem.*, 1980, **45**: 22
- [6] John Vetrovec. *Proceedings of SPIE*, 2001, **4184**: 120
- [7] Wang Xiangdan (王香丹), Yang Heping (杨何平), Deng Liezheng (邓列征), et al. *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2002, **15**: 241