

N-氧化-1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌啶醇 (PMPO) 化合物结构的X-射线 光电子能谱 (XPS) 确定

王 殿 勋 郑 国 秀

(中国科学院化学研究所, 北京)

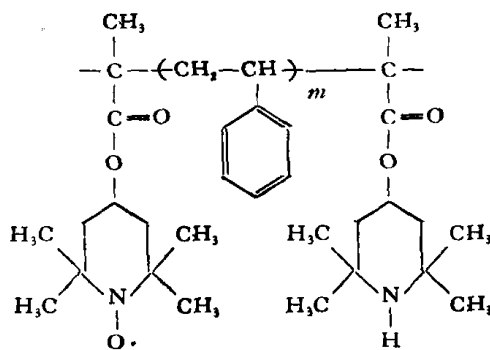
1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌啶醇 (PMP) 作为光稳定剂受到人们广泛关注^[1-3]。N-氧化-1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌啶醇 (PMPO) 化合物的合成与结构确定对探明 PMP 的光稳机理起重要作用^[3], 为此我们合成并确定了这种新化合物 PMPO 的结构。

人们知道, X-射线光电子能谱 (XPS) 的化学位移效应用于区分元素的不同氧化态是十分有效的^[4]。我们对合成的新化合物——PMPO 做了 XPS 研究, 确定在该化合物中 N→O 配位键的形成。同时用 Pauling 电负性法计算了分子中 N 原子上的电荷密度, 计算结果与 XPS 实验结果相符。而该化合物的合成与研究至今未见报道。

实 验

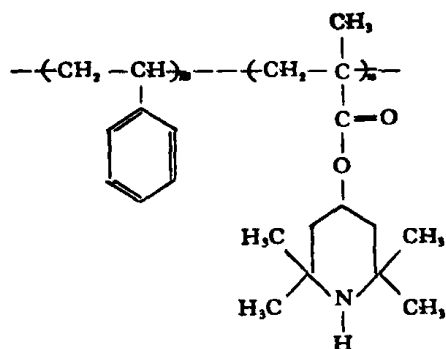
1. N-氧化-1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌啶醇 (PMPO) 的制备 参考 Cope^[5] 制备叔胺氧化物的方法。在 10 克 PMP 中, 边搅拌边滴加 20 克 29% H₂O₂ 水溶液, 半小时加完。反应放热, 用冰水冷却, 室温搅拌 20 小时, 一部分固体未溶, 吸出水溶液, 再滴加 20 克 29% 的 H₂O₂ 水溶液, 搅拌 10 小时, 若仍有未溶固体, 则重复上述过程, 直到反应器内全部透明。将几次 H₂O₂ 水溶液合并, 在溶液中放铂片以催化过量的 H₂O₂ 分解, 室温放置二天, 氧气停止放出, 水溶液用油泵抽干水后, 得粘状固体, 用石油醚洗三次, 乙醚洗三次, 除去未反应的 PMP, 干燥后得白色粉末固体, 熔点 75—75.5℃, 质谱测分子量为 187。

2. XPS 测定 分别将 PMPO 及其标样 PMP, 4-(甲基丙烯酸) 2, 2, 6, 6-四甲基哌啶醇酯氮氧稳定自由基



本文 1981 年 12 月 8 日收到。

(PDSO) 和 4-(甲基丙烯酸) 2, 2, 6, 6-四甲基哌啶酯—苯乙烯共聚物



(PDS) 压在 Ag 片上,放入干燥器内,以供做 XPS 测试。

XPS 测试用 KRATOS AEI ES300 型 X-射线光电子能谱仪,以 MgK_{α} X-射线 ($E_x = 1253.6$ eV) 作激发源,电子入口和出口狭缝均取 0.04 英寸,在 10^{-7} 托真空下,以 FRR (固定减速比) 方式分别测样品的 N_{1s} , O_{1s} 和 C_{1s} 狭扫描谱,并以本体碳氢 C_{1s} 定为 285.0 eV 做结合能(E_b)校准。

结果和讨论

XPS 用于结构分析的根据是某元素在不同化学环境中所引起的结合能位移,即 XPS 化学位移,其大小可由内层电子和价电子间的相互作用来说明。那么,从静电观点考虑,从一个原子移去一个电子的能量 E_b 将随着原子电荷 Q 的增加而增加,由此对于一系列类似结构和成键的化合物可导致下列所谓势模型方程:

$$E_b = KQ + V + I + E_R, \quad (1)$$

式中 $V = \sum_{i \neq j} \frac{q_i}{r_{ij}}$ 是分子中其它原子上的电荷在失去内层电子的 i 原子处所引起的静电势能, K 和 I 是经验常数, E_R 为弛豫能。因而当能正确估算电荷密度时,这个方法就很成功,分子轨道理论计算能给出能级、键序、原子电荷密度等很多数据,因而能更正确地预指 XPS 实验结合能的次序^[6]。本文用 Pauling 的键离子特性公式^[4]

$$I_i = 1 - e^{-0.25(\Delta x)^2}, \quad (2)$$

估算了定域在不同 N 环境的 N 原子上的电荷

$$Q = q + \sum_i I_i, \quad (3)$$

式中 Δx 为成键原子的电负性差, q 为被研究原子的形式电荷。N 原子上的 Pauling 计算电荷密度与 PMPO 及其标样的 XPS 测试结果列于表 1, 其 N_{1s} 光电子谱示于图 1 中。

表 1 PMPO 及其标样 PMP, PDSO 和 PDS 的 XPS 测试和 N 原子上的 Pauling 电荷密度计算数据

化 合 物	N_{1s} (eV)	O_{1s} (eV)	Pauling 电荷
PMPO	402.2	532.1 530.5	+0.55
PMP	399.7	532.0	-0.18
PDSO	401.0 399.2	—	-0.11 -0.30
PDS	399.2	—	-0.30

由表 1 可见, PMPO 比 PMP 的 N_{1s} 高 2.5eV 说明 PMPO 分子中 N 原子氧化态的升高, Hercules^[7] 曾报道 N 原子每升高 1 氧化态, 其 N_{1s} 增加 1.5eV 以上, 同时顺磁研究表明 PMPO 化合物并不显示顺磁信号, 而具有自由基的标样 PDSO 的 N_{1s} 呈现两个峰: 低结合能的 N_{1s} 与标样 PDS 的 N_{1s} 相同, 高结合能的 N_{1s} 为与自由基原子相连的 N 的贡献. PMPO 的 N_{1s} 比 PDSO 中与自由基原子相连的 N_{1s} 还高 1.2eV, 这可认为在 PMPO 分子中 N 原子给出孤对电子形成与氧原子间的 $(P \rightarrow P)_x$ 配位键的反映, 即 N 原子升为四配位, 增加了个 $N \rightarrow O$ 配位键.

由表 1 PMPO 和 PMP 的 O_{1s} 结合能可见, PMPO 的 O_{1s} 是两个峰, 高结合能与标样 PMP 中单一的 O_{1s} 峰相同; 低结合能是 $N \rightarrow O$ 配位键中氧的贡献, 因为氧作为受体, 接受 N 原子上孤对电子的转移, 致使负电荷密度增加, 其结合能降低, 这种氧化配位数升高(氧从 0 升到 1)其结合能反而降低的现象正是形成配位键的特征. PMPO 及其标样分子中不同环境 N 原子上的 Pauling 电荷密度计算(见表 1) 也很好地质指我们得出的实验 N_{1s} 结合能次序. PMPO 化合物质谱测试, 其分子量比 PMP 大 16 个氧单位, 即 187; 其顺磁研究不显示自由基信号, 这均支持作者对 PMPO 的 XPS 研究结果. 从而我们对新合成的化合物确定为, N-氧化-1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌啶醇 (PMPO), 结构式:

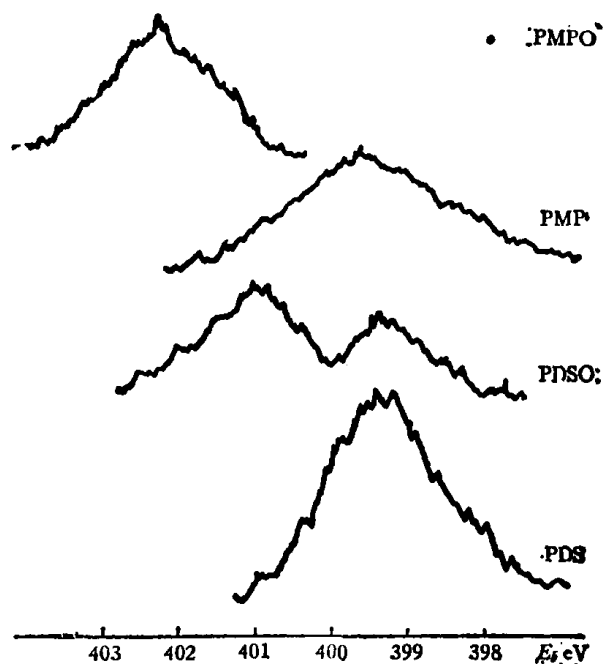
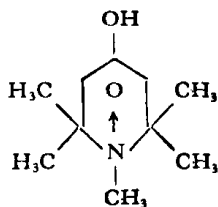


图 1 PMPO 及其标样的 N_{1s} 光电子峰



致谢: 本工作得到王葆仁教授的支持与指导, 方一苇同志做质谱测试, 侯贵同志做顺磁测试, 作者一并致谢.

参 考 文 献

- [1] Pitts, J. N. et al., *Advances in Photochemistry*, **11**(1979), 105.
- [2] 顾立莹等, 科学通报, **27**(1982), 9: 537.
- [3] 胡兴洲等, 高分子通讯, 1982, 1:32.
- [4] T. A. Carlson 著, 王殿勋、郁向荣译, 光电子和俄歇能谱学, 科学出版社(即将出版).
- [5] Cope, A. C. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **71** (1949), 3423.
- [6] 王殿勋, 化学通报, **29** (1981), 7.
- [7] Hercules, D. M. et al., *Anal. Chem.*, **42** (1970), 1:20A.