

胶束微环境下光解苯半醌负离子基的 CIDEP 研究

陆同兴^a 李干佐^{b*} 苏红梅^b 汤开元^a

(^a 安徽师范大学物理系 芜湖 241000)

(^b 山东大学化学学院 胶体和界面化学开放实验室 济南 250100)

摘要 用高时间分辨电子自旋共振(TRESR)波谱仪,研究对苯醌(PBQ)在不同的介质中光解苯半醌自由基的化学诱导动态电子自旋极化(CIDEP).实验结果指出,在乙二醇溶液中得到苯半醌自由基(PBQH[•])和以碳为中心的自由基R(OH)₂.在乙二醇/水溶液中,得到以PBQH[•]的六条峰为主的谱线图,然后在该体系中随着加入表面活性剂TX-100,AOT的浓度增加,苯半醌负离子基(PBQ^{•-})的谱线强度增加,而PBQH[•]的谱线减弱直至消失.本文从自由基所处微环境性质出发,讨论其极化传递机理和有关物理化学性质.

关键词 化学诱导动态电子自旋极化,时间分辨电子自旋共振,光解苯半醌自由基,胶束

瞬态自由基在两自旋态之间粒子数的分布往往偏离 Boltzmann 分布,从而导致了所谓的化学诱导动态电子自旋极化[Chemically Induced Dynamic Electron Polarization (CIDEP)]^[1]. CIDEP 是一个微秒量级的时间信号,为此需要应用时间分辨电子自旋共振(TRESR)波谱仪来检测.

对于对苯醌(PBQ),其光解自由基的 CIDEP 研究已有报道^[2~6],主要研究光解苯半醌自由基(PBQH[•])的极化机理,对于光解产生的其它构型自由基(如负离子基、双质子化正离子基)研究甚少. Pedersen^[2]等用斩波氙灯光源和高频调场 ESR 谱仪,在乙二醇溶液中得到光解对苯醌的 TRESR 谱,是由 PBQH[•] 和 PBQ^{•-} 组成.但是限于仪器的时间分辨能力与所得的 PBQ^{•-} 的信号很弱,对于 PBQ^{•-} 的极化没有给予详细的研究. Smith^[7]等用稳态 ESR 研究对苯半醌自由基,提出在碱性条件下存在负离子基 PBQ^{•-}.至于微环境对负离子基的产生的影响还未见报道.

本文利用高时间分辨电子自旋共振(TRESR)波谱仪,在乙二醇、水/乙二醇溶液及其含有不同表面活性剂的溶液中,研究光解苯半醌自由基的行为,以及负离子自由基 PBQ^{•-} 的 CIDEP.并从胶束微环境的特点,探讨了极化传递的机理和有关物理化学性质.

1 实验

1.1 仪器

时间分辨自旋共振(TRESR)波谱仪的详细介绍见文献[8],这里简述如下:TRESR信号采用无高频磁场调制的零差拍平衡混频方式,用时间响应为50ns宽带放大器,用PM2556数字存储示波器记录CIDEP信号的时间演化,用SRS 252 Boxcar平均器和记录仪记录TRESR谱.用扁平玻璃管为样品管,光程约0.3mm,用LPX105准分子激光器作光解光源(XeCl,波长308nm,激光能量60mJ,重复频率20Hz).

1.2 试剂

实验中所用试剂均为分析纯,水是去离子水,光解物质对苯醌(PBQ)经升华提纯.溶剂为乙二醇(EG)或水和乙二醇的混合物(体积比为1:1).所用表面活性剂有:Triton X-100,简称为TX-100(壬烷基酚聚氧乙烯醚),AOT(2-乙基己基琥珀酸酯磺酸钠),浓度范围为:0.02~0.5 mol·L⁻¹.对苯醌在表面活性剂溶液中的浓度均为0.01 mol·L⁻¹.

2 结果与讨论

2.1 纯乙二醇中的 CIDEP

在中性的乙二醇中的对苯醌,用激光激发后,分别记录0.8和1.2μs两个延时下的TRESR谱(图1a,b).在图1a中明显检测到两种自由基的发射谱,一种是由六条超精细分量组成的苯半醌自由基(PBQH[•]),一种是在谱图两侧的双线弱峰组成的以碳为中心的自由基R(OH)₂.在图1b中,由于R(OH)₂寿命很短(约1.5μs),其强度已衰减到勉强可观察到.这也说明为什么有些仪器就捕捉不到其信号.另外在图1b中,在六个峰间隙中可分辨出三个新的弱峰(用箭头标出).

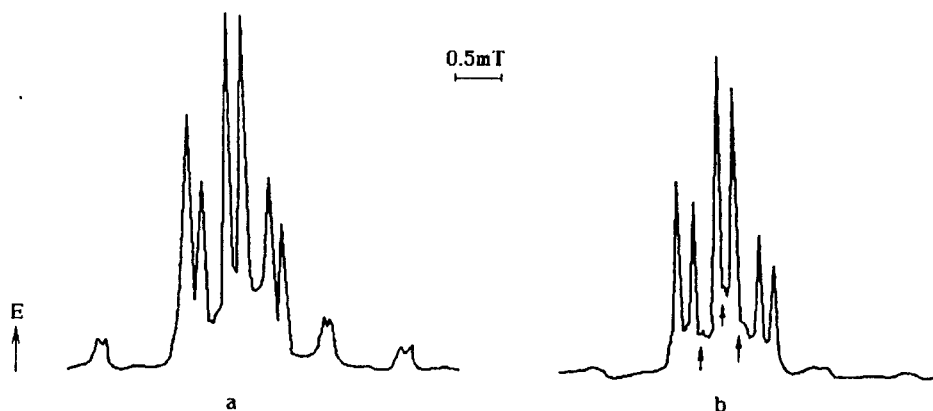
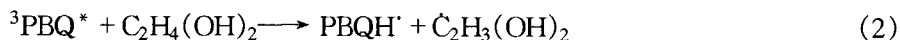


图1 对苯醌在纯乙二醇溶液中的 TRESR 谱
Boxcar 门宽:0.3μs,相对激光激发的延时 T_d :(a)0.8μs,(b)1.2μs.

图中的 E 是指发射极化方向

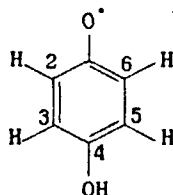
在乙二醇中对苯醌光物理与光化学过程如下^[2]:



式中¹PBQ*和³PBQ*分别为PBQ的激发单重态和激发三重态.过程(2)表明,³PBQ*通过夺取质子给予体乙二醇的质子,产生负自旋极化的PBQH[•]自由基.这就是苯半醌自由基的TM(三

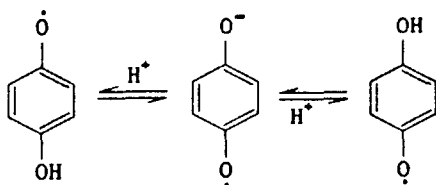
重态)极化过程.

苯半醌自由基的结构式如下:



苯环上四个质子非完全等性,确切地说,位于2,6位的质子是等性的,位于3,5位的质子也是等性的,但是两组质子之间是不完全等性的.为此测得在2,6位上质子的超精细耦合常数为0.48mT,4位上的OH基质子给出0.17mT.本次实验没有得到3,5位上质子的超精细分裂,而 Pedersen 等^[2]用高频小调场波谱仪的导数谱检测到为0.02mT.以上很好解释了PBQH[•]的CIDEP谱由六条超精细分量组成.

从热力学上来说,PBQH[•]自由基有两种等效结构,如下式:



在中性和碱性条件下,两种构型的转换是通过苯半醌负离子基(PBQ^{•-})作快速质子交换来实现^[7],即PBQH[•]和PBQ^{•-}之间存在着动态平衡.这也说明在图1b中有三条弱峰,下面将要进一步证明.

2.2 在TX-100和AOT胶束溶液中的CIDEP

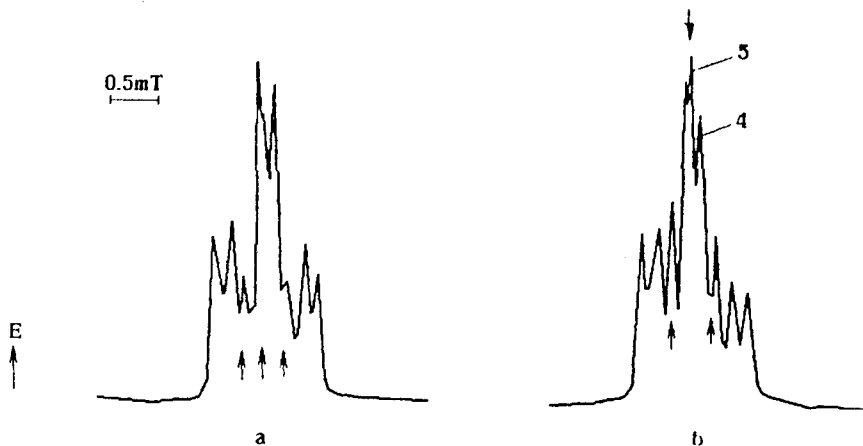


图2 对苯醌在不同浓度TX-100的H₂O/EG(1:1)溶液中的TRESR谱

Boxcar门宽:0.3μs, T_d:0.8μs

TX-100:(a)0.032mol·L⁻¹, (b)0.081mol·L⁻¹

在H₂O/EG(1:1)混合溶剂中,分别加入不同量的TX-100和AOT,测定光解PBQ的TRESR谱图.图2表示TX-100含量为0.032,0.081mol·L⁻¹(均超过临界胶束浓度)的自由基的TRESR谱图,随着TX-100含量增加,三个弱峰渐渐增强(用箭头表示).图3表示AOT

含量为 $0.10, 0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (均超过临界胶束浓度)时的 TRESR 的谱图, 当 AOT 浓度为 $0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 原先 PBQH^{\cdot} 六个峰已消失, 而出现新的五个峰谱图。

为了鉴别图 2 和 3 中新的弱峰的归属, 我们对图 3a 中标号为 4 和 5 的两个峰作时间波形图。4 号为 PBQH^{\cdot} 中的一个峰, 其波形为图 4a; 5 号为弱峰之一, 其波形为图 4b。从图 4 可知, 4b 线开始的上升斜率小于 4a 线, 另外 4b 线的弛豫时间也较长。在 4 mW 的微波功率下, 4a 线的强度从零上升到最大值所需时间为 $0.3 \mu\text{s}$, 而 4b 线需 $1.1 \mu\text{s}$ 。推算到零微波功率下, 图 4a 所得 PBQH^{\cdot} 的弛豫时间 $T_1 = 1.6 \mu\text{s}$, 而图 4b 的 $T_1 = 2.2 \mu\text{s}$ 。上述分析说明苯醌在图 3a 中的 4 号峰和 5 号峰, 归属于两种不同构型的自由基, 该图是两种自由基的 TRESR 谱的重迭。而且 5 号峰归属于苯半醌负离子自由基 $\text{PBQ}^{\cdot-}$ 。这时苯环上四个质子是完全等性的, 产生五条超精细分量, 因此是尖锐的 $1:4:6:4:1$ 的五个峰, 在图 3b 中得到证实, 与文献[7]也相符合。

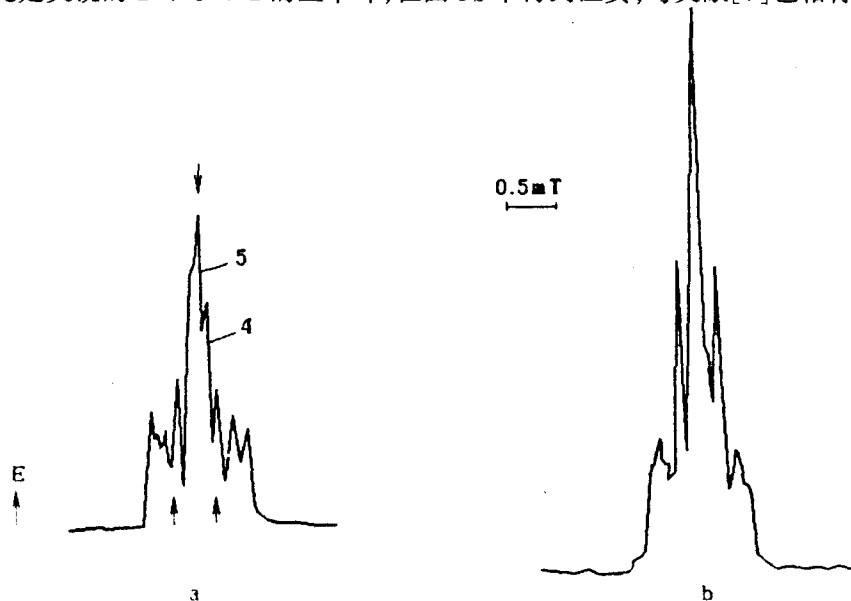


图 3 对苯醌在不同浓度 AOT 溶液中 TRESR 谱
Boxcar 门宽: $0.3 \mu\text{s}$, $T_d: 1.6 \mu\text{s}$, AOT: (a) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, (b) $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$



图 4 在图 3a 中的 4 号和 5 号峰强度的时间变化波形
微波功率: 4 mW , (a) 4 号峰, (b) 5 号峰

$\text{PBQ}^{\cdot-}$ 的稳态 ESR 研究表明, $\text{PBQ}^{\cdot-}$ 存在于碱性环境。为证实这一点, 我们在 $\text{PBQ/TX-100/H}_2\text{O/EG}$ 体系中加 NaOH , 发现随着体系 pH 的增加, $\text{PBQ}^{\cdot-}$ 的谱线强度越来越大, 而 PBQH^{\cdot} 谱线则逐渐减弱。当 $\text{pH} = 10.02$ 时 (图 5) TRESR 谱图已是明显的五个峰。并且在较长的延时下, 我们检测到它的反相极化信号即吸收信号。

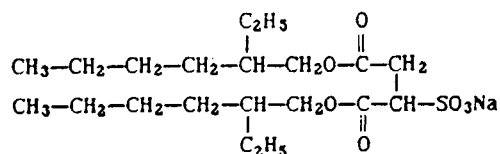
在中性或碱性环境中, PBQH^\cdot 自由基发生如下解离反应:



实验结果表明, $\text{PBQ}^{\cdot-}$ 的极化, 是通过 PBQH^\cdot 的极化传递过来的. 也就是说, 在激光激发后的几微秒时间内, 反应式(3)中的正向反应速率 k_+ 与反向反应速率 k_- 是不相等的, 而且, $k_+ > k_-$. 从图4的时间波形曲线可看出, $\text{PBQ}^{\cdot-}$ 自由基的谱线强度曲线上升速率小于 PBQH^\cdot 基团, 说明 PBQH^\cdot 在它的极化弛豫结束之前, 已将极化能量有效地传递给次级自由基 $\text{PBQ}^{\cdot-}$. 由于自旋守恒, 在传递过程中极化相保持不变, 所以与单质子化的自由基 PBOH^\cdot 一样, $\text{PBQ}^{\cdot-}$ 给出的也是发射的 ESR 信号. 纯乙二醇溶剂的介电常数小, PBQH^\cdot 不易发生酸式解离, 所以苯半醌负离子自由基 $\text{PBQ}^{\cdot-}$ 的数量不多, 极化信号很弱. 在 $\text{H}_2\text{O}/\text{EG}$ 混合溶剂中, 介电常数增大, 有利于酸式解离, 但体系的 pH 为 5.5, 呈弱酸性, 不利于反应(3)的正向进行, 所以 $\text{PBQ}^{\cdot-}$ 的数量不多, 极化信号仍很弱. 在 $\text{PBQ}/\text{H}_2\text{O}/\text{EG}$ 体系中, 还是以 PBQH^\cdot 的六条发射谱线为主.

Barbaric 等^[9]在研究胶束、微乳液体系的结构水性质时, 发现配制相同 pH 值的本体溶液和表面活性剂缔合结构溶液, 后者结构水反映出的 pH 值往往比本体溶液自由水的 pH 值要偏高, 有的偏差甚至高达 $\Delta\text{pH} = 4.5$. 对苯醌是极性小分子有机物, 可判断其增溶位置^[10]. 对于 TX-100 胶束, 对苯醌增溶于聚氧乙烯外壳中; 对于 AOT 胶束, 是增溶于胶束的界面层或者是“栅栏层”而靠近胶束界面的区域. 在上述区域的水分子又是属于结构水, 必然表现出质子 H^+ 浓度降低即局部区域的 pH 值升高, 有利于反应(3)的正向进行, 使 $\text{PBQ}^{\cdot-}$ 自由基数量增加.

另外, 激发三重态 $^3\text{PBQ}^*$ 分子夺氢生成的苯半醌自由基具有苯环的结构, 由于大 π 键的吸电子作用, 使得 PBQH^\cdot 中的羟基上的氢原子显示出较强的正电性, 而 TX-100 中聚氧乙烯中的氧原子与该氢原子形成氢键, 使得 PBQH^\cdot 更易发生解离, 在这两种因素的影响下, 大大促进了 PBQH^\cdot 自由基解离生成 $\text{PBQ}^{\cdot-}$ 的次级反应速率, 使 $\text{PBQ}^{\cdot-}$ 极化信号大大增加. 而 AOT 属于衣架式阴离子表面活性剂, 其分子式为:



其中 $\text{C}=\text{O}$ 中的氧有较强的负电性, 可与 PBQH^\cdot 形成氢键, 同样在上述两种因素的影响下更易获得负离子基 $\text{PBQ}^{\cdot-}$ 的极化谱.

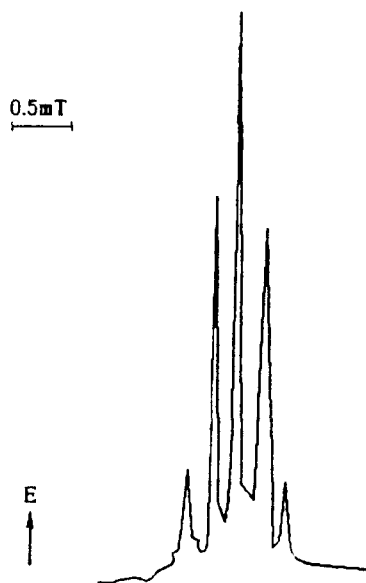


图5 苯醌在 $\text{pH}=10.02$ 的 $0.081\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ TX-100 溶液中的 TRESR 谱
Boxcar 门宽: $0.3\mu\text{s}$, $T_d: 0.8\mu\text{s}$

在上述两个体系中,随着 TX-100, AOT 表面活性剂量的增加,开始是胶束数目增加,然后有可能使胶束发生球棒转变,这些变化都有利于 PBQ 的增溶量加大,结构水增多,使光解自由基反应越来越多地在胶束微环境中进行,所以 $\text{PBQ}^{\cdot-}$ 新峰的强度逐渐增加, PBQH^{\cdot} 峰的强度逐渐减弱到消失.

参考文献

- 1 P. J. Hore, G. G. Joslin, K. A. Mclauchlan, *Chem. Soc. Rev.*, **1979**, 8, 29.
- 2 J. B. Pedersen, C. E. M. Hansen, H. Parbo, L. T. Muus, *J. Chem. Phys.*, **1975**, 63, 2398.
- 3 A. D. Trifunac, M. C. Thurnaner, J. R. Norris, *Chem. Phys. Lett.*, **1978**, 57, 471.
- 4 F. Lenzian, P. Jaegermann, K. Mobius, *Chem. Phys. Lett.*, **1985**, 120, 195.
- 5 陆同兴, 赵献章, 何光龙, 危启正, 喻其山, 波谱学杂志, **1992**, 9, 265.
- 6 Q. X. Meng, K. Suzuki, K. Maeda, M. Terazima, T. Azumi, *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 1265.
- 7 I. C. P. Smith, A. Carrington, *Mol. Phys.*, **1967**, 12, 439.
- 8 陆同兴, 危启正, 喻其山, 何光龙, 仪器仪表学报, **1993**, 14, 363.
- 9 S. Barbaric, P. L. Luisi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 4239.
- 10 赵国玺, “表面活性剂物理化学”修订版, 北京大学出版社, 北京, **1991**, 第 184 页.

The CIDEP Study of Photolyzed *p* - Benzoquinone Anion - radical in Micellar Microenvironment

LU Tong - Xing^a LI Gan - Zuo^{b*} SU Hong - Mei^b TANG Kai - Yuan^a

(^a Department of Physics, Anhui Normal University, Wuhu, 241000)

(^b College of Chemistry, Laboratory of Colloid and Interface Chemistry, Shandong University, Jinan, 250100)

Abstract The CIDEP spectra of photolyzed *p* - benzoquinone radical in different media have been studied experimentally with the highly time resolved ESR spectrometer. In *p* - benzoquinone solution with ethylene glycol as solvent, emission lines from PBQH^{\cdot} and $\dot{\text{R}}(\text{OH})_2$ were obtained. With ethylene glycol and water mixture as solvent, the spectrum mainly contained six lines from PBQH^{\cdot} . With the addition of some surfactants (TX - 100 and AOT) and increase of their concentration, the strength of PBQH^{\cdot} lines decreased gradually to such an extent as to disappear at last. At the same time, lines from $\text{PBQ}^{\cdot-}$ appeared in the spectrum and increased gradually. On the basis of special properties of the microenvironment in which radicals lied, a polarization transference mechanism and some related physical chemical properties were discussed to explain these experimental results.