

TX-100 胶束中光解萘醌自由基的电子自旋极化研究

陆同兴¹⁾ 李干佐²⁾* 李锡忠²⁾ 孙文斌¹⁾¹⁾安徽师范大学物理系 芜湖 241000²⁾山东大学 国家教委胶体和界面化学开放室 济南 250100吴奇[✓]

(香港中文大学化学系 香港)

摘要 利用高时间分辨的电子自旋共振波谱仪(TRESR),研究了含有不同表面活性剂溶液中光解萘醌自由基 CIDEP.在乙二醇溶剂中,在 308nm 的紫外激光照射下得到三重态机理极化的中性萘半醌自由基和以碳为中心的自由基 R[•](OH)₂ 的信号,在表面活性剂 TX-100 的胶束中,得到萘醌阴离子自由基信号,并用萘醌分子与 TX-100 胶束间的电子转移进行解释.

关键词 CIDEP, 萘醌, 胶束, 电子转移

光解
萘醌自由基
TRESR

光解萘醌自由基的化学诱导动态电子极化 (Chemical Induced Dynamic Electron Polarization - CIDEP) 研究已有不少报道^[1-4]. 与其他醌类分子相类似, 紫外激光照射和单重激发态对三重态的各向异性的系间窜越, 使萘醌分子产生自旋极化三重态. 通过猝灭剂分子对极化三重态的猝灭生成极化自由基. 如果猝灭剂分子是氢给予体, 则产生极化中性半醌自由基, 如果猝灭剂分子是电子给体, 则生成极化负离子自由基. 通过极化的中性半醌自由基的离解, 也可生成极化负离子基. Eilot 和 Wan 根据氢还原的反应途径, 测量了包括萘醌在内的醌类化合物的不同溶剂的速率常数^[3]. Wong 在含有三乙胺的醇类溶液中, 发现通过由激发三重态对溶剂分子的电子转移而生成萘醌负离子基. Sakaguchi 等在研究了萘醌在十二烷基硫酸钠 (SDS) 胶束中光化学反应的磁场效应^[5] 和 CIDEP^[4], 发现极化的半萘醌自由基也是通过氢还原生成的, SDS 起到氢给予体的作用. CIDEP 理论表明^[6], 溶液的粘度、pH 值及胶束体系等, 会对自由基的自旋极化产生重要影响, 但是关于胶束等表面活性剂缔合结构对萘醌的 CIDEP 影响的报道甚少. 本文利用高时间分辨的电子自旋共振 (TRESR) 波谱仪, 研究了在含有不同表面活性剂溶液中光解萘醌的自由基的 CIDEP, 记录到一些很有意义的现象.

1 实验

1.1 仪器

实验中所用的 TRESR 波谱仪在文献[7]已作详细介绍, 这里简介如下: 微波频率约为 9400MHz; 微波系统采用平衡反射桥式电路和零差拍平衡混频方式、无高频磁场调制; 用 TE₁₀₂

* 男, 59 岁, 教授, 博士生导师

收稿日期: 1997-07-02, 修回日期: 1997-11-13, 国家自然科学基金(29373110)、中国科学院光化学开放室资助项目

模的矩形腔作样品腔,腔的空载 Q 值约 2000;平衡混频器的输出信号送入时间响应为 50ns 的宽带差动放大器,在固定磁场下从数字存储示波器记录 CIDEP 的时间演化曲线;在扫场方式下 Boxcar 平均取样器用作信号处理后,在记录仪上记录 CIDEP 谱线.为防止激光照射下样品的局部过热,用蠕动泵使样品溶液循环流动.样品管为扁平管,激光激发光程约 0.3mm,光源为 XeCl 激光器,脉宽 ~ 18ns,单脉冲能量 ~ 60mJ,重复频率 10 ~ 20Hz. Boxcar 平均器取样门的门宽一般为 0.3 μ s.

1.2 试剂

实验中所用试剂均为分析纯,水是二次蒸馏水,光解物质萘醌(NQ)在惰气保护下经升华提纯.溶剂为乙二醇(EG)和水.萘醌在溶液中的浓度均为 0.0010mol·L⁻¹.所用表面活性剂有: TritonX-100[TX-100,壬基酚聚氧乙(10)烯醚], TritonX-200[TX-200,对-辛基酚聚氧乙(10)磺酸钠],CTAB(十六烷基三甲基溴化铵),AEO₉(十二烷基聚氧乙烯醚),AOT(二-2-乙基己基磺化琥珀酸钠).配制表面活性剂浓度:在水中胶束为 0.1mol·L⁻¹;在乙二醇中胶束为 0.2mol·L⁻¹;在微乳液中也为 0.2mol·L⁻¹.CIDEP 测量前还用氩气对配制好的样品鼓包除氧.

2 结果与讨论

2.1 萘醌/乙二醇体系的 CIDEP

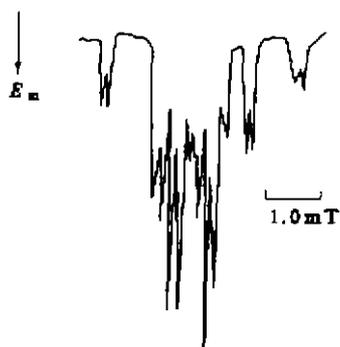
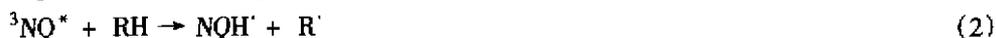


图1 萘醌/乙二醇体系光解自由基的 CIDEP 谱 $t_d = 0.8\mu$ s

均为发射谱,所以与此谱图相应的两种自由基应是通过三重态机理(TM)同时产生的.但是可以发现属于同一自由基的各超精细分量,呈现出低场侧较强的特征,说明谱线中还存在自由基对(RPM)机理的极化成分.

经 308nm 的 XeCl 激光照射,萘醌/乙二醇体系有下列反应:



式中¹NQ*,³NQ* 分别为萘醌的单重态与三重激发态,RH 是作为氢给予体的乙二醇分子.式(1)为萘醌分子吸收光子激发到单重激发态¹NQ*,此后经系间窜越(ISC)进入到三重激发态

乙二醇经过激光照射下没有 ESR 共振信号,但萘醌/乙二醇体系经 308nm 激光照射,在激光激发后 0.8 μ s 时记录到如图 1 所示的发射 ESR 信号.该信号可分为两组,一组为强度较大,位于谱图中心的诸超精细线;另外一组稍弱,明显可见到分布在高低场两侧各有两条.它们随时间衰减速率不同,前者较慢,后者较快.显然这两组谱线分属不同的自由基.此外在较长延时(例如 2.0 μ s)下,在谱图的两侧还显示出两个小峰(图 3 中用“A”箭头所示),与文献[4]所得结果相似,它们可认为是一种次级的级化效应.

从图 1

可见,实验所得的谱线

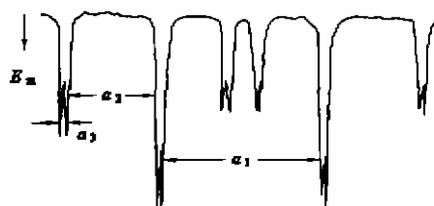


图2 乙二醇自由基 R(OH)₂ 的模拟谱线

$^3\text{NQ}^*$. 式(2)为处于三重激发态的 $^3\text{NQ}^*$ 与乙二醇RH发生反应,即 $^3\text{NQ}^*$ 从RH上夺取氢,产生NQH \cdot 与R \cdot 自由基. NQH \cdot 与R \cdot 两个自由基应分别与上面两组谱线相对应. 即位于谱图中间,强度较强的谱属于NQH \cdot 自由基,另一组较弱谱线属于 $a_1 \sim 1.68\text{mT}$, $a_2 \sim 0.93\text{mT}$, 和 $a_3 \sim 0.095\text{mT}$, $g = 2.0041 \pm 0.0002$ 自由基,即以碳为中心的自由基R $\cdot(\text{OH})_2$.

属于NQH \cdot 自由基的谱线由两种分裂所构成,它们分别为 $a_1 \sim 0.68\text{mT}$, $a_2 \sim 0.16\text{mT}$. 这组谱线数据与文献[4]相符. R $\cdot(\text{OH})_2$ 自由基应有六条超精细双线,除明显可见到的低场侧两条和高场一条外,另外三条在谱图的中间部分,并与NQH \cdot 自由基的谱线重叠在一起而不易分辨出来. 我们在对苯醌/乙二醇体系的工作中也测到与这相同的R $\cdot(\text{OH})_2$ 自由基的CIDEP谱^[8]. 图2是R $\cdot(\text{OH})_2$ 自由基六条超精细双线的模拟谱线.

实验观察到NQH \cdot 自由基的CIDEP谱具有极化反转的Torrey振荡. 图3为在激光激发后 $1.6\mu\text{s}$ 和 $2.0\mu\text{s}$ 时记录的谱图. 图4是NQH \cdot 自由基的谱线随时间变化曲线. 从图4可见,

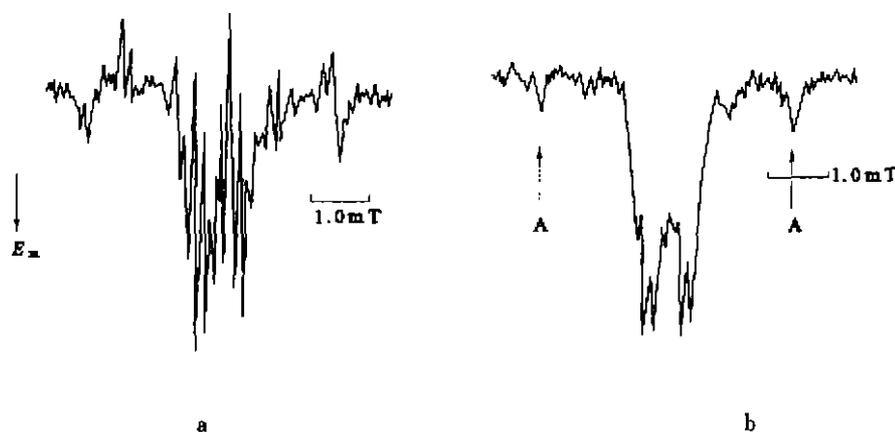


图3 苯醌/乙二醇体系光解自由基的CIDEP谱

a: $t_d = 1.6\mu\text{s}$, b: $t_d = 2.0\mu\text{s}$

该谱线信号的上升与下降都很快,在激光激发后 $\sim 0.8\mu\text{s}$ 时达到发射谱的极大值,然后快速向吸收方向变化,在 $t_d \sim 1.6\mu\text{s}$ 时达到反相(吸收)时的极大值. 根据CIDEP谱线强度的演化理论,谱线出现极化反相的Torrey振荡的条件是^[6]:

$$\omega_1 \geq \frac{1}{2}(T_2^{-1} - T_1^{-1}) \quad (3)$$

式中 $\omega_1 = \gamma B_1$, γ 为旋磁化, T_1, T_2 分别为纵向与横向弛豫时间. B_1 为作用在样品上的微波场强,它可以依据矩形样品腔 TE_{102} 模的场结构、腔的有载 Q_L 值和入射微波功率 P_w 来近似计算^[8]:

$$\langle B_1^2 \rangle^{1/2} = \sqrt{4 \times 10^{-3} Q_L P_w} \quad (0.1\text{mT}) \quad (4)$$

实验中,在微波功率约 $\sim 1\text{mW}$ 是开始出现Torrey振荡. 谐振腔的有载 $Q_L \sim 1000$,代入式(4)计算得 $B_1 \sim 0.006\text{mT}$,因此 $\omega_1 \sim 0.17\text{MHz}$. 在更弱的微波场下,谱线为指数衰减,可计算出 $T_1 \approx 1.2\mu\text{s}$. 由式(3)可以估算出: $T_2 \approx 1.6\mu\text{s}$.

2.2 胶束中苯醌的CIDEP谱

首先,我们在苯醌/乙二醇体系溶液中添加不同表面活性剂,观察到CIDEP谱的变化. 添加 AEO_9 和 AOT 使谱线消失;添加 CTAB 对谱线无明显影响;添加 TX-100 或 TX-200 则出现

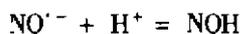
了有意义的变化.图5是萘醌/乙二醇体系中加入 TX-100 后,在 $t_d = 0.8\mu\text{s}$ 时 CIDEP 谱.与图1对比可发现,属于 R^{\cdot} 自由基的谱线基本未变,而在 NQH^{\cdot} 自由基的两组谱线之间出现新的谱峰.这些新的谱峰属于萘醌阴离子自由基 $\text{NQ}^{\cdot-}$ 的 CIDEP 谱.



图4 NQH^{\cdot} 自由基的 CIDEP 谱线随时间变化曲线

为了进一步研究萘醌阴离子自由基 $\text{NQ}^{\cdot-}$ 的生成规律,我们进行了萘醌在 TX-100(或 TX-200)水中胶束体系的光解研究.纯萘醌在水中的溶解度很小,在水中加入 0.1mmol/L 萘醌,会有很多颗粒不溶,对之进行激光照射,也无 ESR 信号.当把 0.1mmol/L 的萘醌加在 0.1mol/L 的 TX-100(或 TX-200)胶束水溶液中,则萘醌可以完全溶解,显然这是萘醌增溶在 O/W 胶束的内核中.在该体系中,延时为 0.4 μs 时就出现与萘醌在 TX-100 的乙二醇体系中新增谱峰相同的三个峰.图6为延时 0.8 μs 的萘醌在 TX-100 水胶束体系的 CIDEP 谱图,由于所用的扫场比图5更精细,因而可以分辨出该谱的超精细线.由于本体系中不含乙二醇,所以图5中原属 $R^{\cdot}(\text{OH})_2$ 的谱线此时没有出现.测得萘醌阴离子自由基 $\text{NQ}^{\cdot-}$ 的 CIDEP 谱的超精细线分裂常数分别为 $a_1 \sim 0.31\text{mT}$ 和 $a_2 \sim 0.06\text{mT}$.

此外,我们还在萘醌/TX-100/水体系中添加了硫酸($0.005\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$),结果发现,那些属于 $\text{NQ}^{\cdot-}$ 的超精细峰消失,代之以两个宽肩峰,如图7所示.宽肩峰的宽度相当于 NQH^{\cdot} 的 $\sim 0.68\text{mT}$ 裂距,这预示了 $\text{NQ}^{\cdot-}$ 的质子化过程:



为此,上式的质子交换导致谱线的展宽,形成了没有精细结构的宽肩峰.

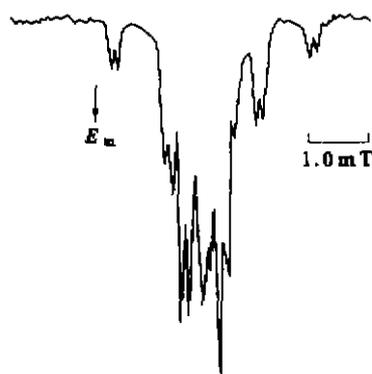


图5 萘醌/乙二醇/TX-100 胶体系的 CIDEP 谱图
 $t_d = 0.8\mu\text{s}$

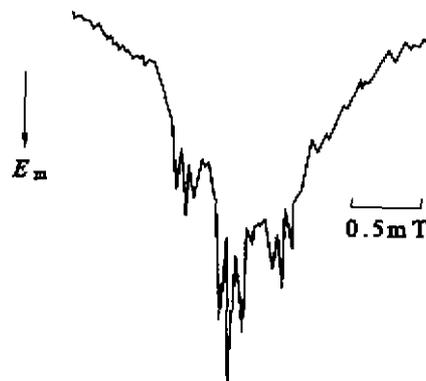


图6 萘醌/TX-200/水胶束体系中的 CIDEP 谱图
 $t_d = 0.8\mu\text{s}$

对于萘醌/乙二醇体系的 CIDEP 谱,可以很好的用反应式(1)和(2)来解释,即萘半醌自由基 NQH^{\cdot} 极化是通过极化的萘醌分子三重态夺氢而产生的.对于在 TX-100 或 TX-200 胶束中的极化萘醌阴离子自由基 $\text{NQ}^{\cdot-}$ 的产生,可能有如下三种过程:

(a) 夺氢反应过程

在这过程中,表面活性剂 TX-100 或 TX-200 起到氢给予体作用,通过与反应式(1)同样的过程,极化的萘醌分子三重态通过夺氢产生中性自由基 NQH^{\cdot} ,然后发生离解:



NQH' 失氢后生成的阴离子自由基 NQ'⁻.

(b) ³NQ* 与 NQ 间的电子转移

在这过程中,极化的萘醌分子三重态通过与 NQ 基态间发生的电子转移:



由于 NQ⁺ 十分不稳定,极易被猝灭,在实验上只测量到负离子自由基 NQ'⁻ CIDEP 信号.

(c) ³NQ'⁻ 与 TX 表面活性剂之间电子转移过程

在这过程中,极化的萘醌分子三重态通过与 TX-100 分子之间发生电子转移.



这里 ³NQ* 为萘醌分子的激发三重态, TX 代表表面活性剂 TX-100 或 TX-200. NQ'⁻ 为萘醌阴离子自由基, TX⁺ 为表面活性剂阳离子自由基.

萘醌阴离子基 NQ'⁻ 是由 NQH' 自由基解离而得到,即按方程(5)过程转变来的.如果这样,则应观察到 NQ'⁻ 的信号强度上升的同时, NQH' 信号强度下降,因而可以预料 CIDEP 的上升应是比较缓慢的.我们在对苯醌/TX-100(或 AOT)/乙二醇体系中的光解研究中,观察到对苯醌阴离子基信号的增长,伴随中性苯半醌自由基信号下降的现象⁹.然而本实验的结果与此不同,在萘醌/TX-100(或 TX-200)/水胶束溶液中,一方面没有出现强的 NQH' 的 CIDEP 信号,另一方面 NQ'⁻ 的 CIDEP 信号上升很快,在激光激发后 0.6μs 时已达最大值,因此通过夺 H 反应的过程(a)形成萘醌阳离子的可能性很小.



图7 萘醌/TX-100/水
(0.005mol/L 的 H⁺)
胶束体系中 CIDEP 谱图
t_d = 0.8μs

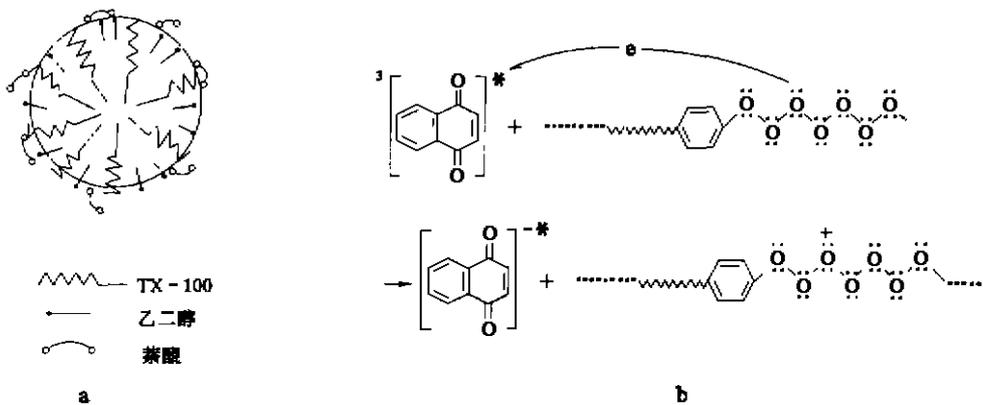


图8 萘醌分子在胶束中增溶位置以及两者电子转移过程示意图

a: 萘醌在 TX-100 胶束中增溶位置; b: ³NQ* 分子与 TX-100 分子之间电子的转移过程

文献[10]报道, TX-100 在乙二醇中聚集数为 25(30℃), 为此在萘醌/TX-100/乙二醇体系中, 0.1mol/L 的 TX-100 在乙二醇中形成胶束浓度约为 0.004mol/L, NQ 在乙二醇中含量为

0.001 mol/L, 为此每个胶束中平均增溶不到一个 NQ 分子. 在激光照射下, 在胶束中生成 $^3\text{NQ}^*$ 分子很难再与 NQ 分子相遇, 按照方程(6)进行. 为此这种过程可能性很小, 说明按照(b)过程可能性也很小.

这样, $\text{NQ}^{\cdot-}$ 是通过(c)过程而产生的. 由于 $^3\text{NQ}^*$ 是增溶在 TX-100 的胶束的界面层如图 8a, 它与 TX-100 表面活性剂分子中氧乙烯链中氧原子发生电子转移过程, 直接生成 $\text{NQ}^{\cdot-}$, 如方程(7)(8)所示, 其示意图如图 8b 所示. 这种机理解释了实验现象, 即没有出现萘醌阳离子自由基的 CIDEP 信号, 而且 $\text{NQ}^{\cdot-}$ 的信号上升很快. $\text{NQ}^{\cdot-}$ 产生是通过 $^3\text{NQ}^*$ 与表面活性剂 TX-100 分子之间电子转移完成的.

萘醌在 TX-200 胶束体系中的光解自由基的 CIDEP 的谱图(图 6), 与图 5 相似, 只是由于 TX-200 分子的结构上类似于 TX-100, 仅在极性基端增加一个 SO_3Na . 所以 $\text{NQ}^{\cdot-}$ 的产生也是 $^3\text{NQ}^*$ 通过与 TX-200 分子的氧乙烯基中氧原子进行电子转移而完成.

(1) 乙二醇分子对光解萘醌三重态的猝灭生成萘半醌自由基 NQH^{\cdot} 和乙二醇自由基 R^{\cdot} . NQH^{\cdot} 的 CIDEP 信号的 Torrey 振荡, 说明它具有较长的横向弛豫时间($T_2 = 1.6 \mu\text{s}$)

(2) 光解萘醌三重态与胶束中 TX 类表面活性剂分子之间进行电子转移, 产生萘醌阴离子自由基 $\text{NQ}^{\cdot-}$.

References

- 1 A. D. Trifunac, M. C. Thurnauer, J. R. Norris, *Chem. Phys. Lett.*, **1978**, *57*, 471.
- 2 S. K. Wong, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*(17), 5488.
- 3 A. J. Elliot, K. S. J. Wan, *J. Phys. Chem.*, **1978**, *82*, 444.
- 4 Y. Sakaguchi, H. Hayashi, H. Murai, Y. J. Ihaya, *Chem. Phys. Lett.*, **1984**, *110*, 275.
- 5 Y. Sakaguchi, H. Hayashi, *J. Phys. Chem.*, **1984**, *88*, 1437.
- 6 D. A. McLaughlan, "Modern Pulsed and Continuous - wave Electron Spin Resonance", ed. by L. Kevan, H. Bowman, John Wiley & Sons Inc, New York, **1990**, p. 285.
- 7 J. X. Lu, Q. Z. Wei, Q. S. Yu, L. G. He, *Chinese J. Sci. Instrument*, **1993**, *14*, 263 (in Chinese).
- 8 C. P. Poole, Jr. "Electron spin resonance", Interscience Pub. New York, London, Sydney **1967**.
- 9 J. X. Lu, G. Z. Li, H. M. Su, K. Y. Tang, *Acta Chimica Sinica*, **1997**, *55*, 215 (in Chinese).
- 10 Y. L. Ye, Y. S. Li, X. L. Hu, *Acta J. Phys. Chimica, Sraca*, **1994**, *10*, 456 (in Chinese).

The TRESR study of the Naphthoquinone Radicals Photolytically Generated in TX - 100 Micelle

LU Tong - Xing¹⁾ LI Gan - Zuo^{2)*} LI Xi - Zhong²⁾ SUN Wen - Bin¹⁾

(¹⁾ Department of Physics, Anhui Normal University, Wuhu, 241000)

(²⁾ College of Chemistry Laboratory of Colloid and Interface Chemistry, Shandong University, Jinan, 250100)

WU Qi

(Department of Chemistry, The Chinese University, Hongkong)

Abstract Effects of the photolytically generated naphthoquinone radicals in the solutions containing different surfactants were studied by using the time - resolved ESR spectroscopy. In the ethylene glycol solvent the CIDEP effects of the naphthosemiquinone radical and ethylene glycol ketyl radical after irradiation at 308nm were observed due to triplet mechanism (TM). In the TX - 100 micelle solution, the signals of the spin polarization of the naphthoquinone anion were observed, which was attributed to the electron transition between the polarized triplet of the naphthoquinone and TX - 100 micelle.

Keywords CIDEP, naphthoquinone, micelle, electron transition