

环己烷稀溶液辐解过程中能量传递速率

瞿波¹ 吴季兰² 王文清²

¹(民福科技发展有限公司晋江市高科技园区博士后工作站 晋江 362200)

²(北京大学技术物理系 北京 100871)

摘要 含磷酰基有机化合物的环己烷稀溶液的辐解一直是一个重要的研究课题,但其反应机理及速率常数依然是一个有争议的问题,本文就辐解过程能量传递过程是否扩散控制、环己烷激发态分子是否存在超常反应半径等问题展开了讨论。

关键词 环己烷, 辐解, 能量传递, 扩散控制

中图分类号 TL283

由于其结构的均一对称性,环己烷在生命起源的研究中常常作为烷烃的典型代表物质之一。在环己烷稀溶液的辐解过程中,绝大部分辐射能被环己烷溶剂所吸收,产生环己烷激发态分子和谐离子对等活性中间体,从而各种化学反应接踵而至,但其反应机理还不明确。1988年 Sauer 等^[1]在环己烷稀溶液的光解实验中,用 NO₂ 作为谐电子的清除剂,发现其清除效率符合 WAS 方程。但 1975年 Wada 等^[2]用 163nm 光光解环己烷稀溶液,指出 NO₂ 是作为能量吸收剂,从激发态环己烷接受辐解能,并且符合 Stern-Volmer 方程。由此可见,NO₂ 在环己烷稀溶液的辐解反应过程中所起的作用依然还是一个有争议的课题。

Wada 等^[3]在 1977 年的工作表明,环己烷稀溶液的辐解过程中,激发态环己烷与溶质 NO₂、CCl₄

与 SF₆ 之间存在一个辐解能的传递过程,这个过程是受扩散控制的,但是其扩散反应的速率常数比一般的扩散控制过程要大得多,他们把这归结于激发态环己烷具有非常大的有效反应半径。Katsumura 等^[4]在 1980 年的皮秒脉冲辐解实验中也得出了相似的结论。他们在实验数据的分析中所用的一个环己烷激发态寿命为 $\tau = 0.3\text{ns}$,这是一个关键的常数。不幸的是,后来的研究表明^[5,6],他们采用的这个常数是错误的,现在被研究者所广泛接受的环己烷激发态寿命是 1—1.2ns,而不是 $\tau = 0.3\text{ns}$ 。所以他们实验中的能量传递的速率常数应在正常的扩散控制的范围内。由此并根据 Smoluchowski 方程计算得到的环己烷激发态的有效反应半径也在正常的范围内,而不是 1—2nm,这可以从表 1 中得到说明。

Tab.1 Rate constants of energy transfer and effective reaction of excited CH^[5,6]

Solutes	CCl ₄	SF ₆	CO ₂	NO ₂	CH ₃ I	CH ₃ Br	EtBr
$k_t/10^{10}$ (L mol ⁻¹ s)	2.5	1.6	1.5	3.1	4.3	1.6	2.2
r/nm	0.82	0.59	0.57	0.96	1.23	0.59	0.74

含磷酰基有机化合物在生命起源的研究中常常被用作生命大分子的简单模型,因此其环己烷稀溶液的辐解研究具有理论和实际意义,这方面也有大量的研究工作^[7, 8]。磷酸三丁酯-环己烷(TBP-CH)体系的辐解研究^[9]表明环己烷单重激发态的能量转移是受扩散控制的,其速率常数为 $k_t = 6 \times 10^9$ L mol⁻¹ s⁻¹,这和相同体系的脉冲辐解研究的结论

基本一致^[10,11], $k_t = 4.8 \times 10^9$ L mol⁻¹ s⁻¹。这些结论与 SES 方程相吻合,表明在这体系中环己烷激发态的有效反应半径在正常范围内。但在三丁基氧化膦、三辛基氧化膦的环己烷稀溶液(TBPO-CH、TOPO-CH)的脉冲辐解过程中,环己烷激发态的能量传递速率常数在 10¹¹—10¹² L mol⁻¹ s⁻¹ 之间,这是非常之大的。同时在迹反应中,谐离子对的清除

第一作者:瞿波,男,1970年2月出生,2001年毕业于北京大学,无机化学专业,博士
收稿日期:初稿 2002-06-21,修回 2002-08-12

反应系数，在 TBP-CH 体系为 7.3，在 TOPO-CH 体系中为 649，在 TBPO-CH 体系辐解过程中为 113，这就说明在环己烷稀溶液的辐解过程中，溶质的结构对辐解能的传递及谐离子对的清除反应的速率有明显的影响，同时有机磷的影响作用远大于磷酸酯，这说明有机磷在生命起源过程中很有可能扮演了比有机磷酸酯更重要的角色^[12, 13]。但其进一步的反应机理仍需要进行系统的研究。

参考文献

- Sauer M C Jr, Jonah C D, Brigitte C et al. J Phys Chem, 1988, 92 (14): 4099-4103
- Wada T, Hatano Y. J Phys Chem, 1975, 79 (21): 2210-2214
- Wada T, Hatano Y. J Phys Chem, 1977, 81 (11): 1057-1061
- Katsumura Y, Tagawa S, Tabata Y. J Phys Chem, 1980, 84: (8) 833-839
- Katsumura Y, Tabata Y, Tagawa S. Radiat Phys Chem, 1982, 19 (4): 267-276
- Katsumura Y, Tagawa S, Tabata Y. Radiat Phys Chem, 1983, 21 (1-2): 103-111
- Graaf R M, Visscher J, Schwartz A W. Nature, 1995, 378 (6556): 474-477
- Gramstad T. Acta Chemica Scandinavica, 1992, 46 (11): 1087-1091
- 袁荣尧, 吴季兰. 物理化学学报, 1987, 3 (4): 401-406
YUAN R Y, WU J L. Acta Phys Chem Sin, 1987, 3 (4): 401-406
- DU Yikui, WU Jilan, Fengmei Li et al. Radiat Phys Chem, 1999, 54 (5): 455-461
- ZHANG N, WU J L. Radiat Phys Chem, 1992, 39 (3): 287-291
- 瞿波, 兰萍, 吴季兰等. 辐射研究与辐射工艺学报, 2001, 19 (1): 21-25
QU B, LAN P, WU J L et al. J Radiat Res Radiat Process, 2001, 19 (1): 21-25
- 瞿波, 吴季兰, 王文清. 辐射研究与辐射工艺学报, 2001, 19 (1): 30-35
QU B, WU J L, WANG W Q. J Radiat Res Radiat Process, 2001, 19 (1): 30-35

RATE OF ENERGY TRANSFER IN THE RADIOLYSIS OF DILUTE CYCLOHEXANE SOLUTIONS

QU Bo¹ WU Jilan² WANG Wenqing²

¹(Minfu Science and Technology Development Co. Ltd, Postdoctor Working Station in High Technology Area of Jinjiang, Jinjiang 362200)

² (Department of Technical Physics, Peking University, Beijing 100871)

ABSTRACT The research of radiolysis of dilute solutions of cyclohexane-phosphoryl compounds is an important subject, but the mechanism and rate of energy transfer are disputable. This paper focuses on whether the energy transition process is diffusion-controlled and excited cyclohexane has abnormal reaction-radius or not, etc.

KEYWORDS Cyclohexane, Radiolysis, Energy transfer, Diffusion-controlled
CLC TL283