

# 环己烷激发态超常能量传递 速率常数的研究

瞿 波 吴季兰 王文清

(北京大学技术物理系 北京 100871)

**摘要** 用终产物分析的方法研究了环己烷(CH)–三辛基氧化膦(TOPO)体系在 $\gamma$ 辐解过程中环己烷激发态能量传递的速率常数。结果表明,此过程中激发能传递的速率常数为 $1.9 \times 10^{10} \text{ L} \cdot \text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ ,略高于一般的扩散控制过程。

**关键词** 环己烷,三辛基氧化膦, $\gamma$ 辐解,能量传递,扩散控制,超常速率

**中图分类号** TL283

环己烷激发态能量传递是否扩散控制过程,是否存在超常的能量传递速率常数是一个颇有争议的问题。Beek 等<sup>[1]</sup>在环己烷溶液的 ps 脉冲辐解实验中得到其激发态传能给苯、 $\text{CCl}_4$  等溶质的速率常数约为  $2 \times 10^{11} \text{ L} \cdot \text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ ; Wada 等<sup>[2]</sup>用 163nm 光光解  $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{CCl}_4$  和  $\text{SF}_6$  的环己烷溶液,发现环己烷激发态与溶质之间的激发能传递速率常数为  $5 \times 10^4 - 14 \times 10^{10} \text{ L} \cdot \text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ ,是通常扩散控制过程速率常数的 9–24 倍; Katsumura 等<sup>[3]</sup>在 2, 5–diphenylazole 环己烷溶液 ps 脉冲辐解实验中得到激发能传递速率常数为  $\sim 4 \times 10^{11} \text{ L} \cdot \text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ 。但后来的研究工作表明<sup>[4]</sup>,环己烷激发态寿命为  $\tau = 1 - 1.2 \text{ ns}$ ,而不是他们在计算中所用的 0.3 ns,所以在他们所选用的体系中,激发能传递并不存在大的超常的速率常数,而为通常的扩散控制反应。Wonjnároovits<sup>[5]</sup>运用终产物分析的方法,认为并不存在超常的速率常数。然而,近来杜宜奎等<sup>[6]</sup>选用 CH–TOPO–二苯基酮体系进行脉冲辐解实验,结果表明,CH 激发态与 TOPO 之间能量传递的速率常数高达  $8.3 \times 10^{12} \text{ L} \cdot \text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ ,与 CH–TBP(磷酸三丁酯)体系<sup>[7]</sup>的  $k_t = 6 \times 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ 形成了鲜明对比。本工作通过对 CH–TOPO 体系 $\gamma$ 辐解终产物的分析,对该过程中环己烷激发能的传递速率常数进行了研究。

## 1 材 料 和 方 法

### 1.1 试剂

TOPO(Aldrich),分析纯;环己烷,分析纯,先后经浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、2%  $\text{KMnSO}_4$  洗涤几次,三蒸水洗至中性,无水  $\text{CaCl}_2$  干燥,精馏,收集  $81^\circ\text{C}$  馏分;其余试剂均为分析纯,未经进一步纯化而直接使用。水为三蒸水。

### 1.2 辐照条件和分析方法

样品的辐照用北京大学技术物理系的<sup>60</sup>Co  $\gamma$ 源,剂量率由硫酸亚铁剂量法标定,取  $G_{(\text{Fe}_{3+})} = 15.5$ ,  $\epsilon_{305\text{nm}} = 2200 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

由于辐解产物的酸性较弱,吸收剂量较小时,用滴定的方法来测定酸性产物的产率不够灵

核科学基金项目(H7196NY002)资助

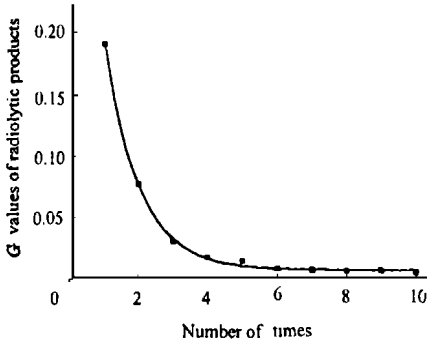
第一作者:瞿波,男,1970年2月出生,2001年毕业于北京大学,博士,无机化学专业

联系人:吴季兰 收稿日期:初稿 2000-07-18, 修回 2000-09-04

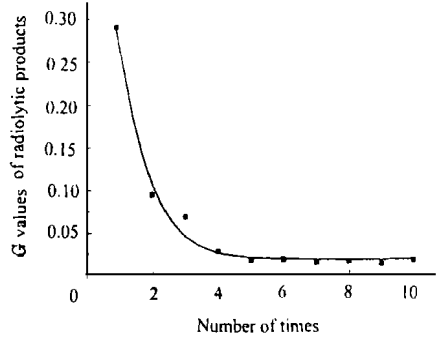
敏。因此,本实验采用检测磷含量的方法<sup>[8]</sup>。

## 2 结 果 和 讨 论

空气饱和条件下,0.04mol TOPO-CH 溶液 20mL 辐照后,先后用 10mL 5%Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、三蒸水萃取 8 次,每次取萃取液 2mL 测磷。含磷产物的 G 值与萃取次数的关系如图 1 和图 2 所示。



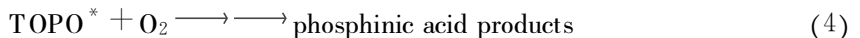
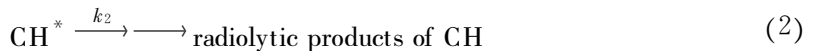
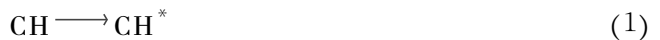
**Fig. 1** Dependence of G values on the number of times of 5% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> extraction  
Dose: 6.6kGy, Air saturated,  
[TOPO] = 0.04mol



**Fig. 2** Dependence of G values on the number of times of water wxtraction  
Dose: 6.6kGy, Air saturated,  
[TOPO] = 0.04mol

在碱萃及随后的水洗有机相的过程中,经 5 或 6 次萃取后,萃取关系曲线已达到平台区,8 次萃取基本上能将酸性产物分离出来。合并 8 次萃取液,取样 25mL,消化测磷,并得到含磷酸性产物的 G 值,辐解产物的 G 值按体系吸收剂量计算,并扣除了 TOPO 直接效应的影响,结果如图 3 所示。

O<sub>2</sub> 在 TOPO 辐解含磷酸性产物的形成过程中起至关重要的作用,在 N<sub>2</sub> 饱和体系,即使将吸收剂量从 1kGy 提升至 100kGy,我们也没检测到含磷酸性产物。当 10<sup>5</sup>Pa O<sub>2</sub> 与 0.2 × 10<sup>5</sup>Pa O<sub>2</sub> 饱和的 TOPO-CH 溶液 γ 辐照时,所得次磷酸酸性产物的 G 值基本相同。为此,假定有如下能量传递机制



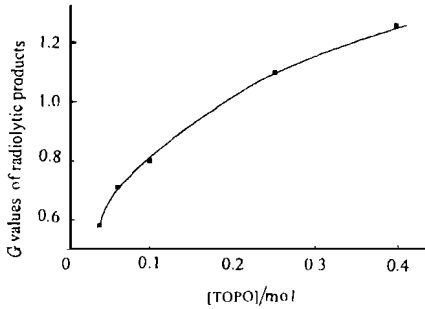
以酸性产物的 G 值来表征激发分子的 G 值<sup>[9]</sup>

$$G = \frac{G_{CH}^0 k_3 [TOPO] [CH^*]}{k_3 [TOPO] [CH^*] + k_2 [CH^*]} \tag{5}$$

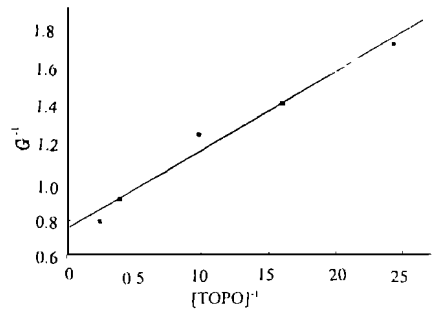
转换成 Stern-Volmer 形式

$$\frac{1}{G} = \frac{1}{G_{\text{CH}^*}^0} \left( 1 + \frac{k_2}{k_3 [\text{TOPO}]} \right) \quad (6)$$

以  $G^{-1}$  对  $[\text{TOPO}]^{-1}$  作图 (如图 4 所示) 得一直线, 与方程 (6) 符合, 从其斜率与截距得到  $G_{\text{CH}^*}^0 = 1.3$ , 与文献值<sup>[10]</sup>一致,  $k_2/k_3 = 0.053 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 取  $k_2 = 1.0 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ <sup>[11]</sup>, 则  $k_3 = 1.9 \times 10^{10} \text{ L} \cdot \text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ , 与文献<sup>[6]</sup>的脉冲辐解的结论  $k_t = 8.3 \times 10^{12} \text{ L} \cdot \text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$  相差甚远。从以前的研究工作中, 用终产物分析<sup>[5]</sup>得到的能量传递速率常数也远小于脉冲辐解实验<sup>[3]</sup>得到的结果。上述研究表明, 用 TOPO 辐解产物表征激发分子的方法与用二苯基酮探测  $\text{CH}^* - \text{TOPO}$  激发能传递所得的速率常数相差甚远。但是, 导致这种差异的原因还有待于进一步的研究。



**Fig. 3** Dependence of  $G$  values on the concentration of TOPO  
Dose: 6.6 kGy, Aie saturated



**Fig. 4** Stern - volmer plot of  $\gamma$  radiolysis of TOPO - CH system  
Dose: 6.6 kGy, Aie saturated

### 3 结 论

在  $\text{CH} - \text{TOPO}$  体系  $\gamma$  辐解过程中, 环己烷激发态传递能量给 TOPO, 其速率常数为  $1.9 \times 10^{10} \text{ L} \cdot \text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ , 略大于一般的扩散控制速率常数。

### 参 考 文 献

- 1 Beck G, Thomas J K. *J Phys Chem*, 1972, **76** (25): 3856—3863
- 2 Toshinori Wada, Yoshihiko Hatano. *J Phys Chem*, 1977, **81** (11): 1057—1060
- 3 Katsumura Y, Tagawa S, Tabata Y. *J Phys Chem*, 1980, **84**: 833—9—839
- 4 Katsumura Y, Yoshida Y, Tagawa S *et al.* *Radiat Phys Chem*, 1983, **21**(1—2): 103—111
- 5 Wojnárovits L. *J Photochem*, 1984, **24**: 341—353
- 6 Du Y K, Wu J L, Li F M *et al.* *Radiat Phys Chem*, 1999, **54**: 455—461
- 7 Yuan R Y, Wu J L. *Acta Chim Sin*, 1987, **45**: 530—534
- 8 兰州大学化学系, 中国科学院上海药物研究所. 有机微量定量分析. 北京: 科学出版社, 1978, 214—217  
Department of chemistry, Lanzhou University, Institute of Medicine Research, the Chinese Academy of Sciences ed. *Organic Micro-Quantitative Analysis*. Beijing: Science Press, 1978. 214—217
- 9 Wu J L, Yuan R Y, Pan X M. *Radiat Phys Chem*, 1989, **33** (6): 603—610
- 10 Hae Tak Choi, Kam Chu Wu, Sanford Lipsky. *Radiat Phys Chem*, 1983, **21**(1—2): 95—102
- 11 Jr C Sauer, Jonah C D, Motais B C *et al.* *J Phys Chem*, 1988, **92**: 4099—4103

# A STUDY ON THE RATE CONSTANT OF EXCITED ENERGY TRANSFER FROM CYCLOHEXANE EXCITED STATE TO TRIOCTYL PHOSPHINE OXIDE

QU Bo WU Jilan WANG Wenqing

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

**ABSTRACT** The rate constant of excited energy transfer in the  $\gamma$  radiolysis of CH—TOPO system was studied by final product analysis. The results showed that the rate constant for the system was  $1.9 \times 10^{10} \text{ L} \cdot \text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ , which was a little larger than that of an ordinary diffusion—controlled process.

**KEYWORDS** Cyclohexane (CH), Trioctyl phosphine oxide (TOPO),  $\gamma$  radiolysis, Energy transfer, Diffusion—controlled, Abnormal rate constant

**CLC** TL283