

·快报·

环己烷激发态超常能量传递速率常数的研究 II—TOPO 高效的能量接受剂

逯迎冬 何永克 吴季兰

(北京大学化学与分子工程学院应用化学研究所 北京 100871)

摘要 研究了三辛基氧化膦(TOPO)—环己烷体系的主要 γ 辐解产物氢气、二环己烷和环己烯的产额,由此计算了环己烷激发态能量传递的速率常数 k 约为 $1.4 \times 10^{13} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,证明存在超常的激发态能量传递过程。

关键词 三辛基氧化膦(TOPO), 环己烷, γ 辐解, 能量传递, 超常速率

中图分类号 O644.22, TL283

环己烷激发态能量传递是否存在着超常的能量传递速率常数是一个颇有争议的问题。Wada 等^[1]曾经报道过为普通扩散控制过程速率 9—24 倍的激发能传递速率常数。后为 Wojnarovits^[2]所否定。而 Katsumura 等^[3]在 2,5-diphenylazole 环己烷溶液脉冲辐解实验中得到激发能传递速率常数为 $4 \times 10^{11} \text{ L}^{-1} \cdot \text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ 。近年来文献[4]选用环己烷—三辛基氧化膦—二苯酮体系进行脉冲辐解试验得到的能量传递速率常数高达 $8.3 \times 10^{12} \text{ L}^{-1} \cdot \text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ 。而文献[5]对于 γ 辐解 TOPO—环己烷有氧体系在忽略了并行的 TOPO^{*}猝灭过程的情况下,以分析 TOPO 的辐解的酸性终产物得到的速率常数为 $1.9 \times 10^{10} \text{ L}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,仅略高于扩散控制的速率常数。本工作通过对相同体系中环己烷的主要辐解产物进行分析,对该过程中环己烷激发能的传递速率常数进行了研究,以确定 TOPO 是否确为高效的能量接受剂。

1 实验材料和方法

1.1 试剂

三辛基氧化膦(TOPO),纯度为 99%,购自 Merck 公司。经石油醚重结晶纯化;环己烷、分析纯、北京试剂厂、依次经浓硫酸,2.5%氢氧化钠和酸性高锰酸钾溶液洗涤,3 次水洗至中性。以氯化钙干燥过夜后精馏,取 80—81℃馏分,经气相色谱分析无不饱和杂质。其余试剂均为分析纯。

1.2 辐照条件

样品装于气密性样品瓶中,辐照前通过 20min 高纯氮除氧。样品辐照高度为 5cm,采用的 ^{60}Co 源,源的强度约为 $3.7 \times 10^{14} \text{ Bq}$ 。剂量以硫酸亚铁法标定,取 $G(\text{Fe}^{2+}) = 15.5$ 。

1.3 产物分析

对氢气、环己烯和二环己烷的分析条件均与文献[6]的分析条件相同。并将得到的数据与

研究奖励基金资助

第一作者:逯迎冬,男,1977 年 5 月 4 日出生,1999 年毕业于北京大学技术物理系,现为北京大学应用化学系硕士研究生,应用化学专业

收稿日期:初稿 2001—12—26, 修回 2002—02—01

由未经纯化 TOPO 得到的数据相比较,两者基本一致。

2 结果和讨论

在氮气饱和条件下,以 γ 辐照不同浓度的 TOPO—环己烷(TOPO—C₆H₁₂)溶液,剂量为 3000 Gy。体系中环己烷的主要辐解产物氢气、环己烯和二环己烷的 G 值变化如图 1 所示。由图 2 可知,环己烯和二环己烷 G 值下降的和随 TOPO 变化曲线的前部基本与以二苯酮为探针的脉冲辐解结果一致,而氢气 G 值的下降则略低于脉冲辐解所得值,结果表明,TOPO 接受能量受激后会分解放出少量氢气。文献[4]的实验并没有确切证明 TOPO 清除的就是环己烷激发态,而本工作由环己烯 G 值的下降与二环己烷 G 值下降之比证明 TOPO 确实清除了环己烷的激发态^[2]。质谱(Maldi—TOF 由中国科学院化学研究所提供)表明 10^{-3} M 的 TOPO 经 3×10^4 Gy 的 γ 辐照后大部分 TOPO 并未被破坏,辐解产物主要为二聚体和三聚体,这可能就是 TOPO 为高效能量接受剂的原因之一。

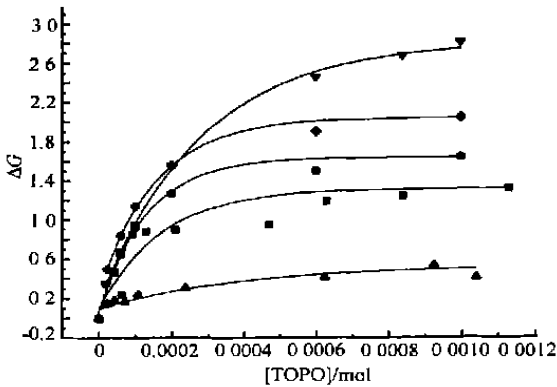


Fig.1 Dependence of ΔG on [TOPO]
■. ΔG of H₂, ●. ΔG of cyclohexene, ▲. ΔG of dicyclohexyl,
▼. ΔG from pulse radiolysis⁴, ◆. Total ΔG of cyclohexene and dicyclohexyl

对于环己烷—TOPO 体系,我们认为能量传递竞争机制如下

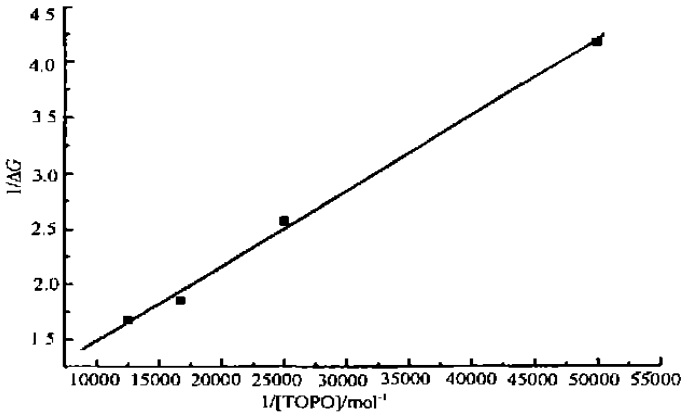


Fig.2 Plot of $[\Delta G(\text{cyclohexene and bicyclohexyl})]^{-1}$ vs $[\text{TOPO}]^{-1}$ for γ radiation of TOPO—cyclohexane,
Dose 3000Gy, Dose rate is 40Gy/min



对上述反应进行动力学分析有

$$\Delta G_{\text{TOPO}}^* = G^0 K_2 [\text{TOPO}] [\text{C}_6\text{H}_{12}^*] / (K_1 [\text{C}_6\text{H}_{12}^*] + K_2 [\text{TOPO}] [\text{C}_6\text{H}_{12}^*]) \quad (3)$$

式中, G^0 为环己烷激发态的初始产额。在低浓度时 ($< 1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$) 可以认为二环己烷和环己烯 G 值减少的和即为 $\Delta G_{\text{C}_6\text{H}_{12}}^*$ 。则上式转化为 Stern—Volmer 方程的形式为

$$1/\Delta G_{\text{C}_6\text{H}_{12}}^* = 1/G^0 \{1 + K_1/(K_2 [\text{TOPO}])\} \quad (4)$$

以 $1/\Delta G_{\text{C}_6\text{H}_{12}}^*$ 对 $1/[\text{TOPO}]$ 作图得到 $K = 1.4 \times 10^{13} \text{ L}^{-1} \cdot \text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$, $G^0 = 1.3$ 与文献[4]所得数据相当, 而远大于瞿波的结果。文献[5]采用的最终产物分析法只分析 TOPO 辐解的酸性产物, 而在动力学处理中忽略了并行的 TOPO * 的猝灭过程, 故瞿波所得值偏低, 当考虑了猝灭过程之后, 所得结果与文献[7]的结果相近。

3 结论

在 C_6H_{12} —TOPO 体系 γ 辐解过程中。环己烷激发态能量传递给 TOPO 的过程中存在超常的能量传递速率常数。

参 考 文 献

- 1 Wada T, Hatano Y. J Phys Chem, 1977, **81**(11):1057—1060
- 2 Wojnarovits L. J Photochem, 1984, **24**:341—353
- 3 Katsumura Y, Tagawa S, Tabata Y. J Phys Chem, 1980, **84**(8):833—839
- 4 Du Y, Wu J, Li F *et al.* J Radiat Phys Chem, 1999, **54**:455—461
- 5 瞿波, 吴季兰, 王文清. 辐射研究与辐射工艺学报, 2001, **19**(1):32—35
QU B, WU J L, WANG W Q. J Radiat Res Radiat Process, 2001, **19**(1):32—35
- 6 张南, 吴季兰. 辐射研究与辐射工艺学报, 1992, **10**(2): 108—112
ZANG N, WU J L. J Radiat Res Radiat Process, 1992, **10**(2): 108—112
- 7 瞿波. 北京大学博士毕业论文
QU B. Peking Univ Doctoral dissert

A STUDY ON THE ABNORMAL RATE CONSTANT OF EXCITED ENERGY TRANSFER FROM CYCLOHEXANE EXCITED STATE TO TRIOCTYLE PHOSPHINE OXIDE II—TOPO A HIGH EFFICIENT ENERGY ACCEPTOR

LU Yingdong HE Yongke WU Jilan

(Department of Applied Chemistry and Molecular Enging, Peking University, Beijing 100871)

ABSTRACT An abnormal rate constant about $1.4 \times 10^{13} \text{ L}^{-1} \cdot \text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ of excited energy transfer has been found in the γ radiolysis of C_6H_{12} —TOPO system by analyzing the main radiolysis products hydrogen, cyclohexene and bicyclohexyl

KEYWORDS Cyclohexane (C_6H_{12}), Trioctyl phosphine oxide (TOPO), γ radiolysis, Energy transfer, Abnormal rate constant

CLC O644.22, TL283