

1, 2- 和 1, 4- 萘醌 248 nm 激光光解 的瞬态吸收光谱研究*

陈家富** 储高升 徐相凌 张志成 姚思德^a

(中国科学技术大学应用化学系 合肥 230026)

(a. 中国科学院上海原子核所辐射化学开放实验室 上海 201800)

摘要: 利用纳秒级激光光解动态吸收光谱装置,研究了1, 2- 和 1, 4- 萘醌中性水溶液的瞬态吸收光谱,发现1, 2- 萘醌及1, 4- 萘醌被光电离后形成的阳离子自由基在380 nm均有最大吸收,但1, 4- 萘醌阳离子自由基在衰变过程中又形成了两种新的活性粒子,它们的最大吸收分别位于410和580 nm,分析表明:410 nm属于1, 4- 萘醌脱氢自由基的吸收,而580 nm很可能归属由于电子转移而形成的瞬态产物.进一步研究发现,1, 2- 萘醌在中性水溶液中能被248 nm激光单光子电离.

关键词: 1, 2- 萘醌; 1, 4- 萘醌; 动态吸收光谱; 光电离; 激光光解

中图分类号: O644.12

文献标识码: A

1 前言

醌是一类很好的电子载体,这已在生物体系中得到广泛地证实,尤其取代醌类如:泛醌及叶绿醌,人们发现其参与了细胞器的电子传递过程,包括光合成和线粒体膜中的生化过程.生物体系中的诸多过程均暴露在阳光之下,因而引起人们对醌类水溶液的光化学行为一直有着浓厚的兴趣^[1-3].本实验选用1, 2- 及1, 4- 萘醌作为研究对象,其衍生物之一Vitamin K又是一类很好的止血剂,最新研究结果显示:Vitamin K参与了生物体系的诸多生化过程^[4, 5],这与其独特的萘醌结构有很大的关系,因此,详细地研究萘醌的光化学行为有重要的理论指导意义.

2 实验部分

1, 2- 萘醌(1, 2-NQ)、1, 4- 萘醌(1, 4-NQ)为Fluka公司产品,未经进一步纯化直接使用.磷酸及其钠盐、过硫酸钠,均为分析纯,磷酸钠盐及过硫酸钠用三次蒸馏水重结晶后使用,所用N₂、N₂O的纯度均为99.99%.激光光解实验装置采用KrF准分子激光器作为激励光源,波长为248 nm,脉冲宽度20 ns,单脉冲最高能量小于100 mJ,实验装置及方法见文献^[6, 7].

* 中国科学院上海原子核所辐射化学开放实验室资助项目.

** 通讯联系人.

收稿日期: 1998-11-02; 修回日期: 1999-02-20.

实验均在室温下进行,紫外稳态吸收测定在 Shimadru 210A 型分光光度计上进行。

3 结果与讨论

3.1 瞬态产物的研究

3.1.1 1, 2-萘醌阳离子自由基 图 1(A) 为 N_2 脱氧的 0.05 mmol/dm^3 1, 2-NQ, $\text{pH}=7$ 的 2 mmol/dm^3 磷酸缓冲溶液经激光光解后得到的瞬态吸收光谱。光谱图显示: 激光脉冲 $0.1 \mu\text{s}$ 后, 在 380 nm 附近有一最大吸收峰, 且伴有水合电子(波段很宽的强吸收, 且 630 nm 处的衰变速率在水合电子清除剂 N_2O 或 O_2 存在时急剧增大)的瞬态吸收出现, $5 \mu\text{s}$ 后 380 nm 的吸收峰减弱, 通过与相同组份空气饱和和条件下得到的瞬态吸收光谱(见图 1(B)) 比较, 可以判定 380 nm 处的吸收峰非三重态的吸收(380 nm 处的吸收也不受 N_2O 或 O_2 存在的影响), 而是 1, 2-NQ 阳离子自由基 $1,2\text{-NQ}^{\cdot+}$ 的吸收。改变 1, 2-NQ 的浓度, 测定出 380 nm 处 1, 2-NQ $^{\cdot+}$ 的衰变速率为: $4.55 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ 。

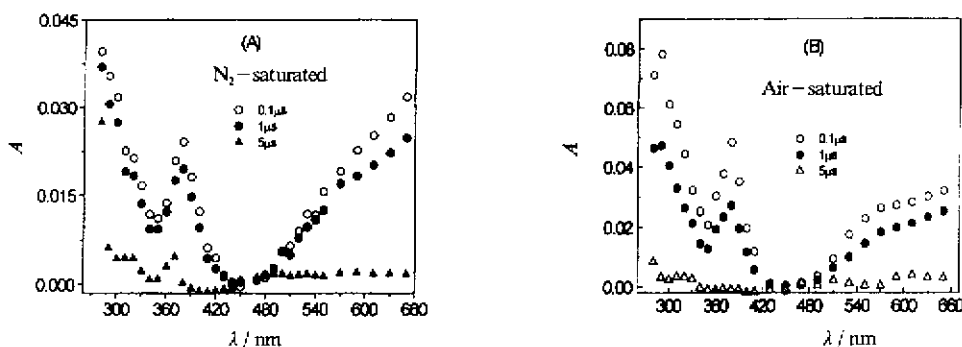


图 1 0.05 mmol/dm^3 1, 2-NQ, $\text{pH}=7$ 的磷酸盐缓冲溶液经激光光解后得到的瞬态吸收光谱

Fig. 1 Transient absorption spectra observed in pulse laser photolysis of aqueous solution containing 0.05 mmol/dm^3 1, 2-NQ, $\text{pH}=7$ phosphate buffer.

3.1.2 1, 4-萘醌阳离子自由基 图 2(A) 为 N_2 脱氧的 0.1 mmol/dm^3 1, 4-NQ, $\text{pH}=7$ 的 2 mmol/dm^3 磷酸缓冲溶液经激光光解后得到的瞬态吸收光谱。光谱图显示: 激光脉冲 $0.1 \mu\text{s}$ 后

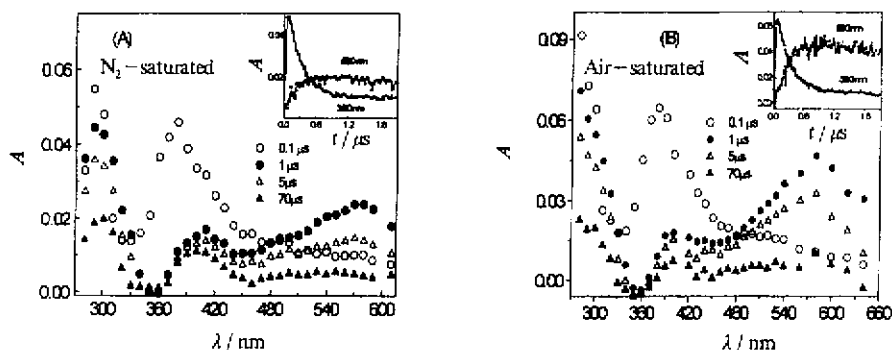


图 2 0.1 mmol/dm^3 1, 4-NQ, $\text{pH}=7$ 的磷酸盐缓冲溶液经激光光解后得到的瞬态吸收光谱

Fig. 2 Transient absorption spectra observed in pulse laser photolysis of aqueous solution containing 0.1 mmol/dm^3 1, 4-NQ, $\text{pH}=7$ phosphate buffer.

380 nm 处有一最大吸收峰, $1 \mu\text{s}$ 后 380 nm 的瞬态粒子完全衰减, 在 410、580 nm 处新生成两个吸收峰。410 nm 处的瞬态粒子很稳定, $70 \mu\text{s}$ 后还未完全衰减, 而 580 nm 处的吸收峰在形成十几微秒后就完全衰减。通过与相同组份空气饱和条件下得到的瞬态吸收光谱 (见图 2(B)) 以及用相同组份过硫酸钠氧化后得到的瞬态吸收光谱 (见图 3) 判定: 没有三重态的瞬态吸收出现 (瞬态产物不受 N_2O 或 O_2 存在的影响); 380 nm 为 1, 4-NQ 阳离子自由基的瞬态吸收峰; 410 nm 为 1, 4-NQ 脱氢自由基的瞬态吸收峰; 而 580 nm 处的吸收峰很可能是电子转移过程中形成的瞬态产物, 原因在于: ① 580 nm 处的形成与衰变不受 O_2 及 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 自由基的影响, 说明 580 nm 处的瞬态产物不可能是激发三重态或是 1, 4-NQ 的电子加合物。② 580 与 410 nm 的瞬态产物不可能是同一种瞬态产物。因 410 nm 的瞬态产物很稳定, $70 \mu\text{s}$ 后还未完全衰减, 而 580 nm 处的瞬态产物在形成 $10 \mu\text{s}$ 后差不多又完全衰减。③ 基于同样的分析, 判定 380 与 580 nm 处的瞬态产物不可能同为 1, 4-NQ 的阳离子自由基 1, 4-NQ $^{\cdot+}$ 。从图 2 (A)、(B) 和图 3 的插图中可以看出: 一个是生成过程另一个是衰减过程。

要想明确判定 580 nm 处的瞬态产物, 有必要做更进一步的研究, 包括用电子脉冲辐解研究形成的各种瞬态粒子的特征吸收峰。

3.2 1, 2-萘醌单光子电离的确定

630 nm 以上的强吸收峰是水合电子 (e_{aq}^-) 的特征吸收, 水溶液体系中, e_{aq}^- 的产生则是光电离的直接证据。在 N_2 饱和的水溶液中, 光电离产生的 e_{aq}^- 以一级动力学衰变, e_{aq}^- 主要与未电离的基质起反应, 生成电子加合物 (可能由于其摩尔消光系数或产生的浓度很小, 此时没有观察到 1, 2-NQ 电子加合物的特征吸收)。测得水合电子在 630 nm 处的衰变速率为: $4.26 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ 。

为了确定 1, 2-NQ 的光电离过程, 将光电离产生 e_{aq}^- 的量表示为激光脉冲后 $0.1 \mu\text{s}$ 测定 630 nm 处的吸收值。结果发现: 瞬态吸收值随激光强度的升高而线性增大, 如图 4 所示。由此可以判定: 1, 2-NQ 被 248 nm 的激光单光子电离^[6]。

3.3 光解机理

1, 2-NQ 在 248 nm 激光作用下的光解机理为:

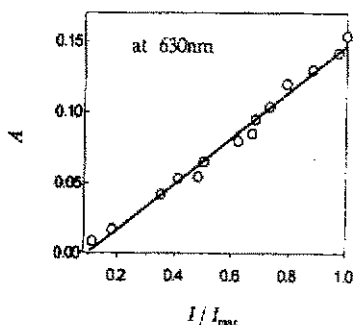


图 4 水合电子的瞬态吸收值与激光强度的关系

Fig. 4 Plot of transient absorption value of hydrated

electron vs. the intensity of laser pulse

0.05 mmol/dm³ 1, 2-NQ, pH=7

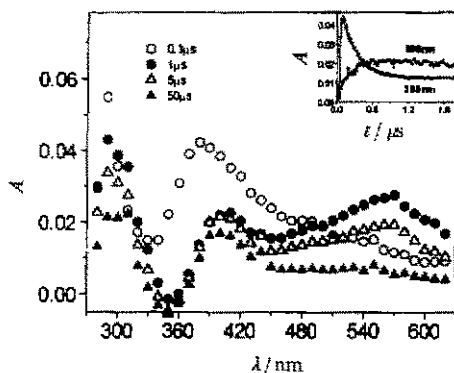
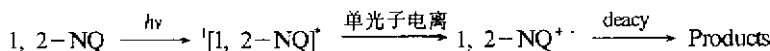
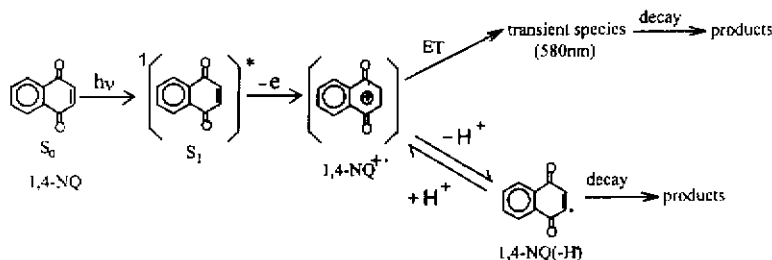


图 3 N_2 脱氧的 0.1 mmol/dm^3 1, 4-NQ, 10 mmol/dm^3 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, pH=7 的磷酸盐缓冲溶液经激光光解后得到瞬态吸收光谱

Fig. 3 Transient absorption spectra observed in laser photolysis of N_2 -saturated aqueous solution containing 0.1 mmol/dm^3 1, 4-NQ 10 mmol/dm^3 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, pH=7 phosphate buffer



1, 4-NQ 在 248 nm 激光作用下的光解机理表示如下:



参 考 文 献

- [1] Ononye A I, McIntosh A R, Bolton J R. *J. Phys. Chem.*, 1986, **90**: 6266
- [2] Ononye A I, Bolton J R. *J. Phys. Chem.*, 1986, **90**: 6270
- [3] Loeff I, Goldstein S, Treinin A, *et al.* *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**: 4423
- [4] Dowd P, Ham S W, Geib S J. *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**: 7734
- [5] Fackir L, Jore D, Gardes-Albert M. *Radiat. Res.*, 1995, **141**: 86
- [6] Zuo Z H, Yao S D, Wang W F, *et al.* *J. Photochem. Photobiol. B*, 1992, **15**: 215
- [7] Li H C, Yao S D, Zuo Z H, *et al.* *J. Photochem. Photobiol. B*, 1995, **28**: 65

248 nm Laser Photolysis Studies of 1, 2- and 1, 4-Naphthaquinone with Kinetic Absorption Spectra*

Chen Jiafu** Chu Gaosheng Xu Xianglin Zhang Zhicheng Yao Side[†]

(Applied Chemistry Department, University of Science and Technology China, Hefei 230026)

(a Laboratory of Radiation Chemistry, Academia Sinica Shanghai Institute of Nuclear Research, Shanghai 201800)

Abstract The characterization of photochemistry of 1, 2- and 1, 4-NQ in neutral aqueous solution was investigated by using 248 nm laser photolysis kinetic absorption spectra equipment. It was found that the maximum absorption peak of 1, 2-NQ and 1, 4-NQ cation radical all were around 380 nm, but two new species were formed with the decay of 1, 4-NQ cation radical with the maximum absorption at 410 and 580 nm respectively, data analysis demonstrated that the species with absorption at 410 nm was assigned to the dehydrogenated radical, and the absorption at 580 nm could be attributed to the transient product of electron transfer process. Whereas 1, 2-NQ in neutral aqueous solution can be monophotonic ionized by 248 nm laser.

Key words 1, 2-NQ, 1, 4-NQ, Kinetic absorption spectra, Photoionization, Laser photolysis

* Project supported by the Laboratory of Radiation Chemistry, Academia Sinica Shanghai Institute of Nuclear Research.

** To whom correspondence should be addressed.