科 学 通 报
第 39 卷 第 2 期 CHINESE SCIENCE BULLETIN 1994 年 1 月

脂胺在硒-庚烷分散体系中光反应的研究

陈次平
(中国科学院感光化学研究所,北京 100101)

R. P. Veregin J. R. Harbour M. L. Hair
(Xerox Research Centre of Canada, Ontario, Canada)

关键词 电荷转移、自旋捕捉、硒、胺

人们对半导体颜料在水的分散体系中的光诱导的电荷转移过程已进行了大量的研究[1—3]. 但对其在低介电常数的溶剂中的研究还不多. 光活性颜料电照相体系(Photo active pigment electrophotography, PAPE)正是基于颜料在低介电常数的溶剂中的电荷转移. 在PAPE 体系中,某些添加物如醇、胺等捕获空穴或空穴产物将对体系中电荷交换起稳定作用[4]. 虽然人们一直认为在这些体系中产生的自由基是关键的中间体,但这种假设还需要实验证明.

Reinis 和 Cressman[5]为研究胺对颜料体系的影响设计了如下的实验:在含高纯正十二烷的电池中,置入涂有光活性硒的电极,光照时并未观察到电流产生. 但在胺加入后,光照产生了电流. 他们认为载流子是体系中发生了电荷转移而形成的胺的正离子. 他们又对一系列的胺进行实验,测量其迁移率,发现迁移率与加入胺的分子大小有关,并与所预期的值相符,为胺的正离子的存在提供了旁证. 本文用自旋捕捉技术对胺在硒-庚烷的分散体系中光诱导的电荷转移进行了研究,为胺的阳离子自由基的形成提供了确切的证据.

1 实 验 部 分

三角晶系的硒或酞菁(20mg/5ml)超声分散在庚烷(BDH)中,实验中加入的电子给体已胺、丙胺、二乙胺及自旋捕捉剂 5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO)是 Aldrich 试剂.

电子自旋共振谱用美国 Varian E109E 波谱仪记录. 室温下用石英扁平池测谱. 用 Oriel Model 6107 150W 氙灯进行光照,并加滤光片(420nm)滤去紫外部分.

己胺的电化学氧化实验是用带铂电极的电化学 ESR 扁平池(Wilmad),在含 0.1mol/L 四丁胺过氯酸盐(Kodak)的乙腈(Aldrich)溶液中进行的. 已胺浓度为 0.4mol/L,DMPO 浓度为 0.2mol/L. 测谱前所有溶液和 ESR 扁平池都用高纯氮除氧.

2 结 果 与 讨 论

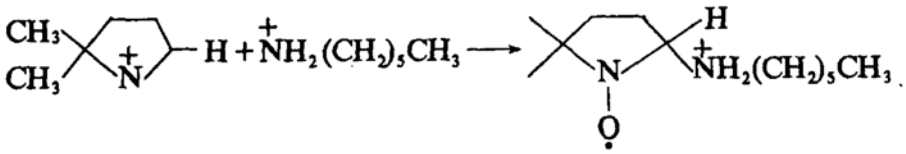
当己胺加入硒-庚烷体系进行光照时,并未观察到任何 ESR 信号. 而当体系中含有 DMPO重复实验时则观察到很强的ESR信号(图1). 这是由于光照时硒吸收光子. 光电子从

1993-03-15 收稿,1993-08-30 收修改稿.

其价带激发到导带，并在其价带留下空穴(方程 1). 这些电子与空穴在固液界面上经历氧化还原反应. 己胺与价带空穴反应形成它的阳离子自由基(方程 2). 由于胺的阳离子自由基的寿命太短，在室温下不能用常规的 ESR 方法检测，故实验中未能观察到 ESR 信号. 只有当它被 DMPO 捕获生成加合物(方程 3)才能观察到 ESR 信号.

$$Se \xrightarrow[\lambda<420nm]{h\gamma} h^+ + e^- \quad (1)$$

$$CH_3(CH_2)_5NH_2 + h^+ \rightarrow {}^+NH_2(CH_2)_5CH_3 \quad (2)$$



(3)

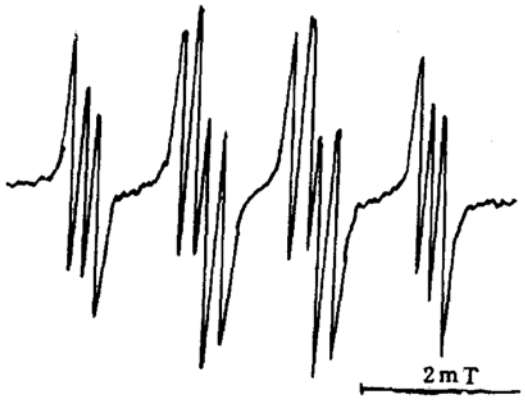


图 1 含 DMPO 和己胺的硒-庚烷分散体系光照得到的 ESR 谱

图 1 中 ESR 谱显示了 DMPO 与己胺阳离子自由基加合物中未偶电子与 DMPO 上的氮(N_1)、β 氢以及胺上的氮(N_2)作用产生的超精细共振分裂. $a_{N_1}=1.379mT$，$a_H=1.572mT$，$a_{N_2}=0.175mT$. 谱线数目应为$(2I_H+1)(2I_{N_1}+1)(2I_{N_2}+1)=2\times3\times3=18$ 条. 但因谱线间有重合，故得图 1 中所示的实测谱.

值得注意的是如果将己胺加入的含 DMPO 的硒-庚烷体系在 ESR 测试前不用氮气除氧，观察到的 ESR 谱最初很宽(由于氧的存在). 随着光照时间增加谱图分辨得越来越好. 这是由于光诱导氧消耗的结果. 即吸附在硒表面上的氧被导带电子还原见方程(4). 虽然实验中没有观察到 O_2^- 加合物的 ESR 信号，但不能排除它的存在. 可能由于 N 中心自由基加合物的浓度相对大得多，以致在 ESR 谱中观察不到 O_2^- 加合物的信号.

$$(O_2)_s + e^- \longrightarrow (O_2^-) \quad (4)$$

当丙胺或二乙胺加入含 DMPO 的硒-庚烷悬浮体中光照时，也观察到 DMPO 与氮中心自由基加合物的 ESR 谱. 它们的超精细偶合常数列在表 1 中.

如将乙腈或二氯甲烷作溶剂代替庚烷重复上述实验，也得到类似的 ESR 谱. 它们的超精细分裂常数随着溶剂极性不同而改变(表 1).

表 1 DMPO 加合物的 ESR 超精细分裂常数

颜 料	电子给体	溶 剂	ESR 超精细分裂常数			
			极性(E_T)	a_{N_1}(mT)	a_H(mT)	a_{N_2}(mT)
电化学	己胺	乙腈	46.0	1.425	1.583	0.178
硒	己胺	庚烷	30	1.379	1.572	0.175
硒	己胺	乙腈	46.0	1.432	1.591	0.178
硒	己胺	二氯甲烷	41.1	1.469	1.639	0.206
硒	丙胺	庚烷	30	1.372	1.545	0.179
硒	二乙胺	庚烷	30	1.375	1.564	0.196
酞菁	己胺	庚烷	30	1.372	1.553	0.177
酞菁	丙胺	庚烷	30	1.370	1.557	0.179

酞菁也是 PAPE 体系中所用的一种颜料. 当丙胺或己胺加入含 DMPO 的酞菁-庚烷的悬浮体系进行光照时，也观察到类似图 1 的氮中心自由基加合物的 ESR 谱，它们的超精细分裂常数也列在表 1 中.

当己胺在含 DMPO 的乙腈/0.1mol/L TBAP 溶液中进行电化学氧化时，又一次观察到氮中心自由基加合物的 ESR 谱(图 2). 与图 1 相比只是超精细分裂常数稍有不同. 这是由于电化学实验中改变了溶剂，用乙腈代替庚烷所致. 己胺单电子氧化成己胺阳离子自由基如方程 5 所示：

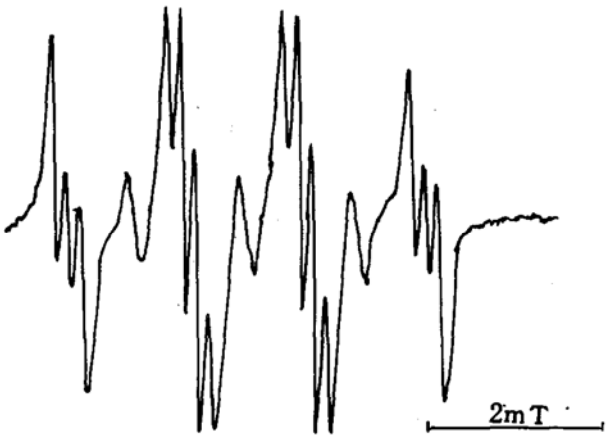


图 2　己胺在含 DMPO 的乙腈/0.1mol/L TBAP 溶液中电化学氧化得到的 ESR 谱

$$: NH_2(CH_2)_5CH_3 \rightleftharpoons + NH_2(CH_2)_5CH_3 + e^- \quad (5)$$

随后，己胺阳离子自由基被 DMPO 捕捉生成自旋加合物(同反应 3). 由于在电化学实验与光化学实验中观察到的 DMPO 加合物是同样的. 从而证明光化学实验中胺与硒的价带空穴作用，被氧化成胺的阳离子自由基. 光化学与电化学的实验都表明自旋捕捉技术是检测活泼中间体的有效工具.

参　考　文　献

[1] Kraeutler, B., Jaeger, C. D., Bard, A. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, **100**:4903.
[2] Harbour, J. R., Hair, M. L., *J. Phys. Chem.*, 1977, **81**:1791.
[3] Maldotti, A., Amadelli, R., Carassiti, V., *Can. J. Chem.*, 1988, **66**:76.
[4] Toyoshima, Y. *et al.*, *Photogr. Sci. Eng.*, 1977, **21**:29.
[5] Reinis, G. J., Cressman, P. J., *J. Electrostatics*, 1979, **7**:293.