

咪唑氮氧自由基的光催化氧化产生及其机理

王素华 陈德文

(中国科学院化学研究所, 分子动态与稳态结构国家重点实验室, 北京 100080)

摘要 用 ESR 方法研究了吸附在半导体微粒表面的咪唑光催化氧化过程, 得到较为稳定的咪唑氮氧自由基, 其 g 值为 2.0060, 半衰期约为 10 ~ 20min. 实验表明, 无论是光催化氧化还是光化夺氢后进行氧化, 咪唑氮氧自由基的生成过程均为退化分支链反应过程.

关键词: 咪唑, 光催化, 氮氧自由基, 链反应, ESR

近年来对在一些半导体微粒如 TiO_2 、 ZnO 、 CdS 等表面上进行的光化学反应已进行了较广泛的研究^[1,2]. 实验发现, 许多通常情况下比较稳定, 在光的作用下也不发生化学反应的物质, 当吸附在半导体微粒表面时, 都能在光照下发生化学反应. 例如水可以分解成 H_2 和 O_2 , 卤代烃类可以被光降解. 这些对于太阳能的利用、环境污染的治理都具有极为重要的意义. 虽然咪唑及其衍生物在染料工业、塑料工业上都是一种重要的原料, 同时在有机固体及有机图象材料研究中也有重要应用, 但是关于咪唑在半导体微粒表面上的光化学反应之研究尚未见报导. 已经知道, 咪唑在通常情况下对氧很稳定, 甚至不被 KMnO_4 所氧化^[3]. 本工作用 ESR 和自旋捕捉-ESR 方法研究了咪唑在 CdS 半导体微粒表面上的光催化氧化反应及其产生的氮氧自由基, 迄今未见有关报导.

1 实验

试剂和材料 咪唑、苯、 CdS 粉末均为分析纯试剂, 自旋捕捉剂 PBN 按文献^[4]合成及提纯.

实验 (1) 取 0.5mL 3% 咪唑苯溶液和 0.1g CdS 粉末混合, 在 H66025 型超声发生器中超声分散 30min, 以 GC-200 型超高压汞灯为光源, 在通氧条件下光照 10min, 再通氮除氧 10min 后用 Bruker ESP-300 型谱仪测 ESR 信号. (2) 对照实验: ①向两份 0.5mL 3% 咪唑苯溶液中分别加入二苯酮 ($0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 和 PBN($0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), 通高纯氮除氧 10min, 光照 10min 后检测 ESR 信号; 在第三份 0.5mL 3% 咪唑苯溶液中通入氧气, 同时光照 10min 后, 再通高纯氮除氧 10min, 测 ESR 信号; ②在两份 0.5mL 苯中分别加入适量的二苯酮、二苯酮和 PBN, 通高纯氮气除氧 10min 后, 光照 10min, 检测 ESR 信号.

2 结果和讨论

1995-02-24 收到初稿, 1995-04-19 收到修改稿. 联系人: 陈德文.

实验结果见表 1. 可以看出, 在隔绝氧气的情况下, PBN/CdS/ 苯体系光照 10min 有一弱的 ESR 信号, 这是 PBN 光解生成的杂质自由基的信号, 而其它体系都无 ESR 信号. 在有氧存在的情况下, 咪唑 / 苯、二苯酮 / 苯、咪唑 / PBN / 苯体系光照 10min 后都无 ESR 信号, 而咪唑 / CdS / 苯、咪唑 / 二苯酮 / 苯体系在通氧后光照则能得到清晰的 ESR 谱.

无论是咪唑 / CdS / 氧 / 苯体系或是咪唑 / 二苯酮 / 氧 / 苯体系, 光照后所得到的咪唑氮氧自由基均有一定的稳定性, 但停止光照后, 其信号强度随时间而慢慢地衰减, 寿命在一小时左右. 经多次实测表明其半衰期为 10 ~ 20min, g 值为 2.0060.

表 1 实验体系光照 10min 后的 ESR 信号

Table 1 ESR detection results for various systems after being irradiated for 10 min

Systems	ESR signal	
	Bubbling N ₂	Bubbling O ₂
carbazole/CdS/benzene	no	strong
carbazole/benzene	no	no
carbazole/PBN/benzene	no	/
carbazole/benzophenone/benzene	no	strong
carbazole/benzophenone/PBN/benzene	strong	/
PBN/CdS/benzene	weak	/
benzophenone/benzene	no	no
benzophenone/PBN/benzene	no	/

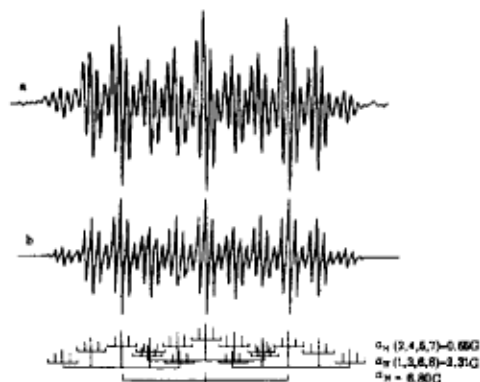


图 1 咪唑 / CdS / 氧 / 苯体系光照 10 min 后测得的 ESR 谱

Fig.1 The ESR spectrum of carbazole /CdS/O₂/benzene system after being irradiated for 10 min
(a) experimental spectrum
(b) simulated spectrum

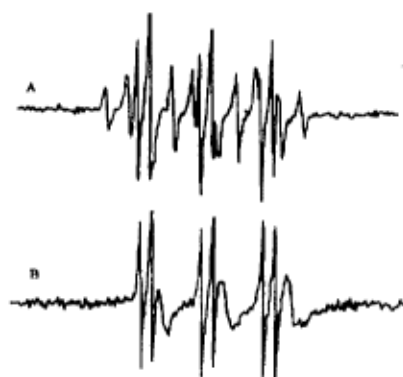
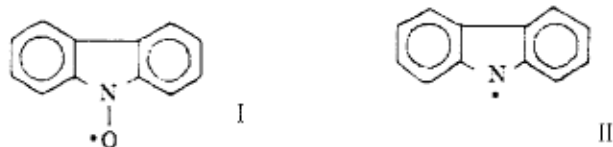


图 2 样品光照 10min 的 ESR 谱
Fig.2 The ESR spectra of species after being irradiated for 10min
(A) carbazole/CdS/PBN /benzene system
(B) carbazole/benzophenone /PBN/benzene system

2.1 咪唑氮氧自由基 ESR 谱的确认及其波谱参数

咪唑苯溶液和 CdS 混合超声分散 30min, 然后在通氧条件下光照 10min 后, 再通高纯氮除氧 10 min 得到图 1 的 ESR 谱. 分析图 1 的 ESR 谱可以看出, 自由基中有两类等性的质子. 其裂分常数为 2.32G, 在 1、3、6、8 位置上的为一类等性质子; 裂分常数为 0.55G 的 2、4、5、7 位置上的为另一类等性质子; 氮的裂分常数是 6.80G, ΔH_{pp} 为 0.23G.



如上结构的 I 和 II 两种自由基都有可能给出图 1 的 ESR 谱, I 为氧中心自由基, 而 II 为氮中心自由基.

到目前为止, 已知一般氮中心自由基寿命均很短, 往往在微秒至毫秒数量级, 通常的 ESR 技术检测不到它的存在, 所以结构为 II 的氮中心自由基在常规 ESR 实验中不可能直接观察到. 相反地, 氮氧自由基则是一种比较稳定的顺磁物种, 其寿命在 1 到几小时^[5]. 所以图 1 应是结构 I 的氮氧自由基的信号. 为进一步确定实验谱为结构 I 的图谱, 我们通过 EHMO 方法计算了两种结构的自由基波谱参数, 并和实验值进行了比较, 结果如表 2.

表 2 ESR 波谱参数的实验值和理论计算值 (单位: G)
Table 2 The ESR parameter (in G) of the radicals

Splitting atom position	Expt.	Calc.	
		I	II
H ₁	2.31	2.65	2.92
H ₃	2.31	2.70	2.97
H ₆	2.31	2.70	2.97
H ₈	2.31	2.65	2.90
H ₂	0.55	0.09	0.00
H ₄	0.55	0.80	1.13
H ₅	0.55	0.80	1.08
H ₇	0.55	0.09	0.02
N ₉	6.80	8.03	8.25

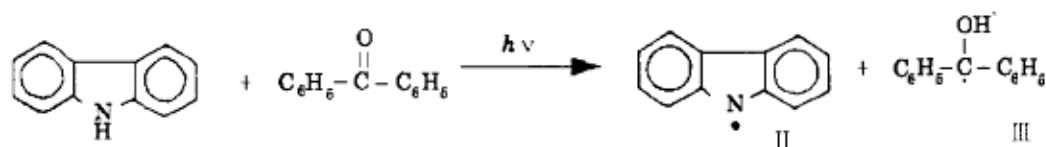
从表 2 中可以看出, 结构 I 的自由基 ESR 波谱参数计算值和实测值相对接近, 而结构 II 的计算值和实测值相差较远. 因此, 进一步表明实验中检测到的自由基确实是结构 I. 同时还应说明的是, I 的计算值和实验值的偏差来源于计算方法本身的误差外, 还有溶剂等环境因素均未考虑进去. 由于程序中作了较多近似, 所以难以确切估计误差范围.

同时, 如表 1 所示的对照实验发现, 咪唑 /CdS/ 苯体系不通氧时则检测不到如图 1 的 ESR 信号, 只有在通氧条件下才能观察到, 再进一步证实了图 1 的具有 45 条峰的 ESR 谱确实是氮氧自由基给出的信号.

2.2 咪唑在 CdS 粒子表面上的光催化氧化反应机理

从前面的实验可以知道, 隔绝氧的条件下光照咪唑 /CdS/ 苯体系 10min 后, 得不到稳定的自由基 ESR 信号. 同样条件下在此体系中加入自旋捕捉剂 PBN 则得到图 2(A) 的 ESR 谱, 说明有活泼自由基生成.

分析图 2(A) 可知这是两种自由基和 PBN 形成加合物的 ESR 信号, 其一是 [PBN-H]· 的信号. 为了验明图 2(A) 中另一种活泼自由基的结构, 做了如下的对照实验: 光照咪唑 /二苯酮 /PBN/ 苯体系, 得到如图 2(B) 的 ESR 谱. 此 ESR 谱来源于咪唑和二苯酮之间光化夺氢后生成的活泼自由基再和 PBN 加合后的 [R-PBN]·. 咪唑与二苯酮间的光化夺氢反应过程为:



由其它一些光化夺氢反应已经证明^[6], PBN 不和 III 生成加合物, 所以图 2(B) 只能是 PBN 与 II 生成的加合物的信号. 比较图 2(B) 和图 2(A) 可以看出, 图 2(A) 中有明显的结构为 II 的自由基与 PBN 加合物的信号, 说明咪唑吸附在 CdS 粒子表面上经光照后首先生成结构为 II 的中间体.

由实验可知, 光照咪唑 / 二苯酮 / 苯体系时通氧则能得到如图 1 的 ESR 谱, 且信号相当强. 这说明结构为 II 的活泼自由基和氧之间作用得到了结构为 I 的自由基. 因此, 可以认为, 咪唑 / CdS / 氧 / 苯体系在光照时, 首先生成氮中心自由基中间体, 中间体和氧反应成为过氧基, 再经过其它步骤, 最后生成咪唑氮氧自由基.

为进一步确定这一反应的类型和机理, 我们还研究了咪唑在 CdS 表面上的光催化氧化的动力学过程. 图 3(A) 是自由基浓度随时间的变化曲线, 光照 2min 观察不到自由基信号, 说明此反应有一个诱导期, 当光照时间在 2-8min 之间时, 自由基信号随时间迅速增大, 到 8min 时基本上达到最大值, 此后曲线趋于平缓. 由图 3(B) 可知, 在 8min 之前, 浓度的对数和时间的平方根的倒数是直线关系, 斜率为 $-8.81 \text{ min}^{-1/2}$. 因此可得出时间和浓度的关系为 $c=c_m \cdot \exp(kt^{-1/2})$, 式中 c_m 为一定条件下最高浓度. 从以上分析可以看出, 咪唑氮氧自由基的生成可能具有链反应的特征.

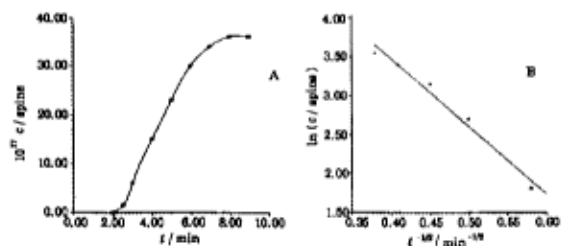


图 3 (A) 自由基浓度和光照时间的关系;
(B) $\ln c$ 与 $t^{-1/2}$ 的关系

Fig.3 (A) Changes of the radical concentration with irradiated time
(B) Logarithm of radical concentration vs. $t^{-1/2}$

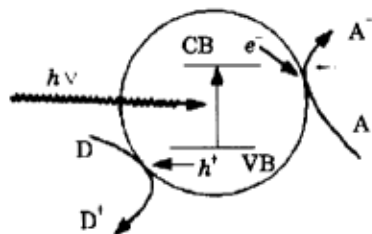
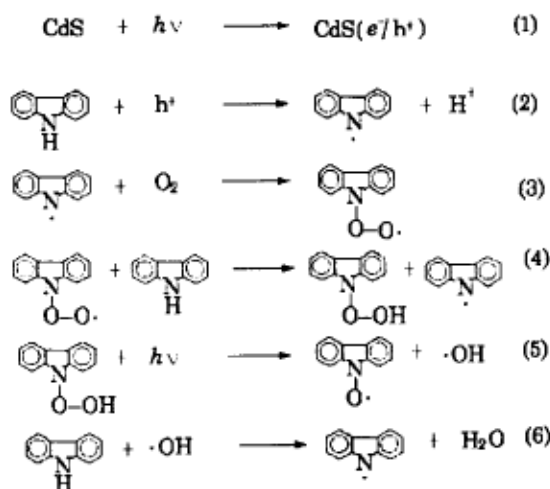


图 4 CdS 微粒表面上的光诱导电子转移示意图
Fig.4 Schematic description of photoinduced electron transfer process at the surface of CdS particle

已知半导体 CdS 微粒能吸收一定波长的光子, 使价带上的电子跃迁到导带上, 形成电子-空穴对, 如图 4 所示^[7].

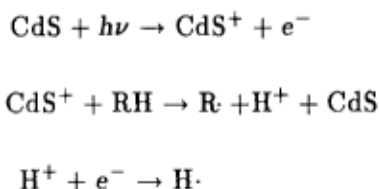
如果吸附在微粒表面上的物质其氧化电位比半导体微粒的价带值为负, 则半导体表面上的光生空穴能得到物质的电子发生氧化反应. 同样, 若物质的还原电位比导带值更正, 则此物质可被导带上的光生电子所还原. 已知 CdS 价带值为 2.18eV [VHE], 咪唑的氧化电位为 1.16eV [VHE], 比 CdS 价带值小很多, 故吸附在 CdS 表面上的咪唑可以被空穴所氧化失去一个电子.

据以上分析, 我们提出在 CdS 作用下, 咪唑氮氧自由基的生成过程机理为

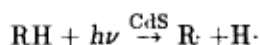


即首先是 CdS 微粒吸收一定波长的光子生成电子-空穴对, 空穴与吸附在 CdS 表面上的咪唑作用使其变成结构为 II 的氮中心活泼自由基, II 再与氧作用形成过氧基, 然后夺氢生成咪唑过氧化氢, 再由光的作用转变成咪唑的氮氧自由基, 同时放出一个 $\cdot\text{OH}$, 它又可以夺取咪唑氮原子上的氢生成咪唑基, 从而形成反应链. 当然, 也可能和还原生成的 $\cdot\text{H}$ 结合成水. 总之, 主要过程实际为一退化分支链反应过程.

同时还应指出, 这里光催化循环的基本过程为



总反应为



R 代表咪唑基 II. 由上式可知, CdS 粒子本身仅起催化作用. 当无 CdS 时, 反应不进行. 至于其后在 O_2 引发下的次级链反应, 则不属于催化循环的基本体系之内.

参 考 文 献

- 1 Cunningham J, Srijaranaai S J. *Photochem. and Photobiol. A*, 1991, 58:361
- 2 Matthews R W. *J. Phys. Chem.*, 1987, 91:3328
- 3 陈敏为, 甘礼雅. 有机杂环化合物, 1990, 56
- 4 Emmons W D. *J. Am. Chem. Soc.*, 1957, 79:5739
- 5 张永康, 徐广智. 感光科学与光化学, 1989, 4:58
- 6 周建威, 徐广智等. 波谱学杂志, 1984, 5:421
- 7 Bard A J. *J. Phys. Chem.*, 1982, 86:172

Study on the Generated Mechanism of Carbazole Nitroxyl Radical *via*

Photocatalysis Oxidation of Carbazole

Wang Suhua Chen Dewen

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100080, China)

Abstract ESR and spin trapping-ESR method was used to study the photocatalytic oxidation of carbazole at surface of CdS particle. Carbazole nitroxyl radical was first obtained and its half period is about 10 ~ 20 min, g value is 2.0060. The results also show that the production of carbazole nitroxyl radical may be described by degenerated branch chain reaction scheme.

Keywords: Carbazole, Photocatalysis, Nitroxyl radical, Chain reaction, ESR