



水微液滴气-液界面单电子介导的氧化还原过程

金水慧, 朱乘慧, 张鉴泽, 张新星*

南开大学化学学院, 天津 300071

*通讯作者, E-mail: zhangxx@nankai.edu.cn

收稿日期: 2023-08-30; 接受日期: 2023-10-23; 网络版发表日期: 2023-11-06

国家自然科学基金(编号: 22325402、22174073)和天津市自然科学基金(编号: 21JCJQJC00010)资助项目

摘要 水通常被认为是一种稳定的溶剂, 然而当把水分散成微米级大小的微液滴后, 其将展现出许多独特的性质. 这些性质中最引人注目的就是微液滴表面自发形成的高达 10^9 V m^{-1} 的电场, 该电场能够将水中的氢氧根离子或其他闭壳层分子中的电子撕扯出来, 生成自由基和电子, 从而进一步触发氧化还原反应. 本文综述了40余种单电子介导水微液滴表面自发的氧化还原反应并讨论了相应的反应动力学, 论证了此类反应的本质是以电子作为“载流子”的过程. 最后, 结合合成化学和大气化学的背景, 我们对微液滴的氧化还原能力的潜在且广泛的影响进行了讨论和展望.

关键词 微液滴, 气-液界面, 质谱, 氧化还原反应, 气溶胶

1 引言

微液滴广泛存在于自然界中. 大气中的云、雾、气溶胶和海洋飞沫, 以及农药喷雾、加湿器产生的水雾等均由大量微液滴组成. 微液滴的直径通常在几微米到几十微米之间, 由此导致的较大比表面积能够显著增强微液滴表面的反应活性, 从而加速一些在同等条件下的体相溶液中本不易发生的化学反应^[1-4].

Zare等人^[5]率先报道了 H_2O_2 可以在由纯水雾化而成的微液滴中生成, 且无需任何催化剂、电压或者辐射等外加条件. 他们使用了一种可以与 H_2O_2 选择性反应产生荧光的水溶性荧光探针peroxyfluor-1(PF-1)(图1a), 通过共聚焦显微镜分析(图1b)对比含有

$10 \mu\text{mol L}^{-1}$ PF-1的水溶液和其雾化后形成的微液滴发现, 后者出现了强烈的荧光(图1c). 该结果表明, H_2O_2 可以在微液滴中自发生成, 但在体相水中无法自发生成. 进一步将含有4-羧基苯硼酸(4-carboxyphenylboronic acid, 4-CPB)的水溶液雾化为微液滴, 能清晰地观察到氧化产物硼酸和4-羟基苯甲酸对应的质谱峰, 再次证明了微液滴中有 H_2O_2 生成. 作者推测微液滴的水-空气界面处存在自发电场, 它能把在水中的氢氧根离子(OH^-)撕裂, 生成羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和电子, 而 $\cdot\text{OH}$ 相互结合后即可生成 H_2O_2 .

微液滴的氧化能力在Cooks等人^[6]的工作中进一步得到了体现. 他们发现, 砷能在由纳米电喷雾电离(nESI)产生的微液滴中自发氧化为碘酸, 而无需添加

引用格式: Jin S, Zhu C, Zhang J, Zhang X. Single-electron-mediated redox processes at the air-water interface of water microdroplets. *Sci Sin Chim*, 2024, 54: 59-72, doi: 10.1360/SSC-2023-0192

强碱或催化剂. 具体来讲, 将图2a中所示的磺(化合物1)的甲醇溶液喷雾为微液滴后, 在质谱负模式下观测

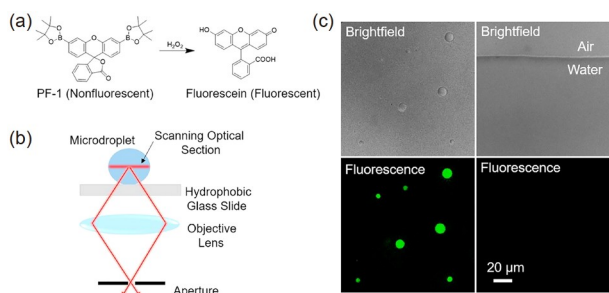


图 1 微液滴中自发生成过氧化氢的荧光成像. (a) PF-1与过氧化氢的反应过程; (b) 用于微液滴成像的共聚焦显微镜装置示意图; (c) 左侧微液滴的明亮视野和荧光图像, 右侧为体相水的空气-水界面^[5] (网络版彩图)

Figure 1 Fluorescence imaging of spontaneous generation of hydrogen peroxide in aqueous microdroplets. (a) reaction scheme between PF-1 and hydrogen peroxide; (b) schematic of confocal microscope setup for imaging microdroplets and (c) bright-field and fluorescence images of microdroplets at left and bulk water at right including the flat air-bulk-water interface [5] (color online).

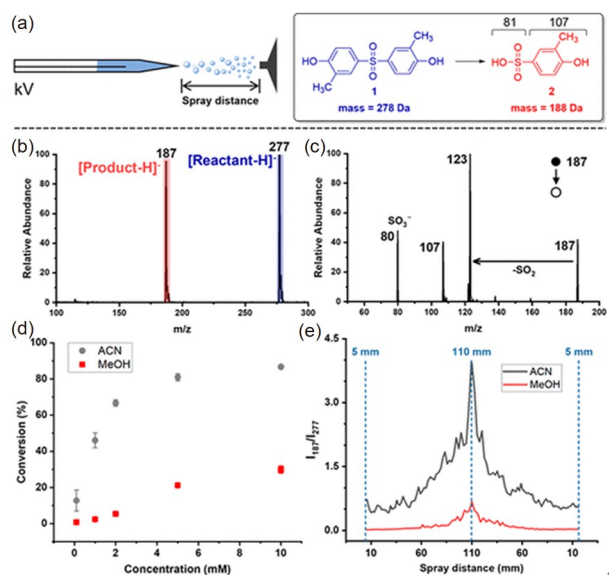


图 2 由nESI产生的带电微液滴中磺的氧化. (a) 磺(化合物1)在微液滴中被氧化为磺酸(化合物2); (b) 负模式下的质谱图; (c) 磺酸根($m/z=187$)的MS/MS分析; (d) 不同溶剂中产物转化率随反应物浓度的变化; (e) 不同溶剂中1 mmol L⁻¹产物与反应物的信号强度比 (I_{187}/I_{277}) 的变化^[6] (网络版彩图)

Figure 2 Oxidation of sulfone 1 in charged microdroplets generated by nESI. (a) Microdroplet oxidation of sulfone to sulfonic acid. (b) Mass spectrum in the negative mode. (c) MS/MS analysis of the generated sulfonic acid, m/z 187, showing characteristic fragments. (d) Ion intensity ratio $I_{187}/(I_{187}+I_{277})$, vs. concentration in MeOH and ACN microdroplets. (e) Change in ion intensity ratio (I_{187}/I_{277}) for 1 mmol L⁻¹ sulfone 1 in ACN and MeOH [6] (color online).

到了相应的氧化产物(磺酸根)对应的峰($m/z=187$). 机理研究认为, 有机溶剂中微量的水在界面强电场作用下产生的氧化性物种起到了关键的作用. 同时, 由于液滴的蒸发可提升其比表面积, 所以随着反应距离的增加, 产物的转化率显著提高(即产物与反应物的信号强度比).

另一方面, 微液滴的还原能力也得到了相当程度的开发. Zare等人^[7]发现, 许多有机分子可在微液滴中被自发还原, 例如丙酮酸被还原为乳酸、硫辛酸被还原为二氢硫辛酸、延胡索酸被还原为琥珀酸、草酰乙酸被还原为苹果酸等(图3). 这类还原反应不需要任何额外的电子供体或受体, 也不需要施加电压. 当有机物的浓度小于0.1 $\mu mol L^{-1}$ 时, 还原效率可以突破90%. 类似地, 这些反应均无法在体相水中自发发生. 这项工作表明, 水微液滴中的电子能够为开发新型还原反应提供新的思路.

在此前的研究中, 人们已经得知电场能够深刻影响化学反应进程^[8], 包括反应产物的选择性^[9-11]和反应速率^[12-14]等, 因此电场被人们看成是一种可以显著提高化学反应速率的“催化剂”. Cooks等人^[15]使用电声喷雾电离(ESSI)方法, 使雾化气体二氧化碳与胺发生反应、生成氨基甲酸(图4). 这种方法可以确保二氧

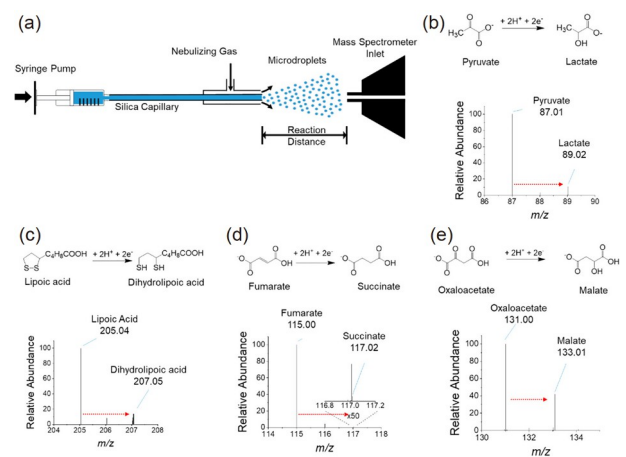


图 3 微液滴中自发还原分子的质谱分析. (a) 微液滴中氧化还原反应的实验装置示意图; (b) 丙酮酸、(c) 硫辛酸、(d) 延胡索酸、(e) 草酰乙酸的质谱以及它们的还原产物^[7] (网络版彩图)

Figure 3 Mass spectrometric analysis of spontaneously reduced molecules in microdroplets. (a) Schematic of experiment setup for the redox reactions in microdroplets. Mass spectra of (b) pyruvate, (c) lipoic acid, (d) fumarate, and (e) oxaloacetate and their reduction products [7] (color online).

化碳在微液滴产生后才会与微液滴表面的胺发生反应, 将反应限制在气-液界面附近进行, 因此相比体相反应具有更快的反应速率. 为了研究微液滴表面自发产生的电场的场强大小, Xiong等人^[16]采用受激拉曼激发荧光显微成像技术直接测量了微液滴水-油界面处的电场强度, 其大小约为 10^9 V m^{-1} , 并推测电场的形成可能是由微液滴的水-油界面处的正负电荷分离引起的(图5). 类似地, 最近的一些报道认为, 微液滴的空气-水界面处的极高电场可能源于其表面形成的界面双电层、水分子的自发统一取向或水分子之间的部分电荷转移($\text{H}_2\text{O}^+ - \text{H}_2\text{O}^-$), 同时推测其强度在 10^9 V m^{-1} 左右^[17-24].

为了确定双电层内离子的浓度梯度以及电场强度, Zare等人^[20]构建了一维Gouy-Chapman模型并与微液滴表面相比较(图6). 在该模型中, 假设表面电荷密度为负, 带正电荷的“未配对”离子会沿着电场方向移动至双电层的边缘, 导致液滴表面离子浓度增加, 进而形成双电层. 此时, 中性分子也会受到电场梯度的诱导而出现偶极取向. 研究者发现, 微液滴的双电层

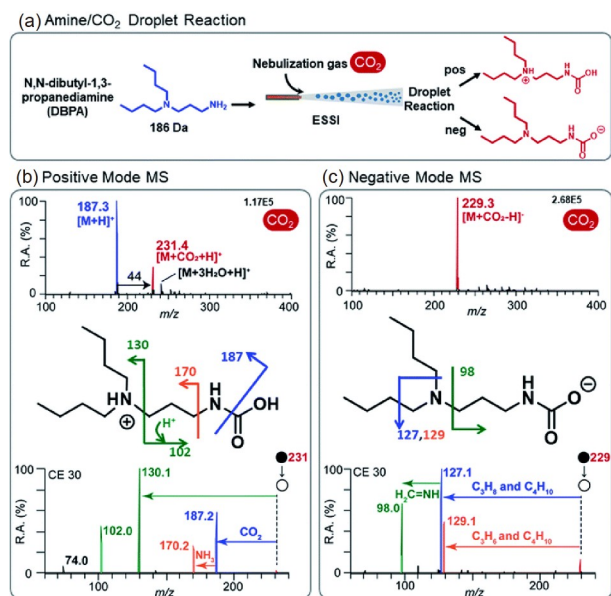


图4 胺与 CO_2 的液滴反应. (a) 通过ESSI进行的胺/ CO_2 液滴反应; (b) 正模式、(c) 负模式质谱和MS/MS谱, 显示质子化和去质子化的氨基甲酸的碎片^[15] (网络版彩图)

Figure 4 DBPA/ CO_2 droplet reaction by adding CO_2 in the gas phase. (a) Droplet reaction of amine/ CO_2 conducted by ESSI. (b) Positive and (c) negative mode mass spectra and MS/MS spectra showing fragmentation of protonated and deprotonated DBPA carbamic acid^[15] (color online).

厚度远远超过一维Gouy-Chapman模型的预测. 随着微液滴尺寸的减小, 双电层处的离子在整个微液滴体积内形成更大的浓度梯度和直流电场, 这也许是在微

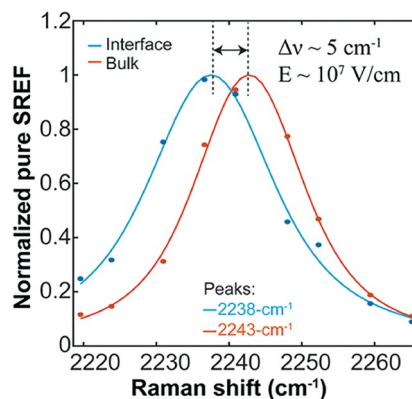


图5 油中水微液滴的受激拉曼激发荧光(SREF)成像. 红点和蓝点分别为对应激发波数下采集到的图像内部区域和界面区域的信号平均值, 曲线为对应的拟合结果^[16] (网络版彩图)

Figure 5 Stimulated Raman-excited fluorescence (SREF) imaging of water microdroplets in oil. Red dots and blue dots represent the signal averages from the interior region and from the interface region, respectively, of images collected at corresponding excitation wavenumbers, and the curves are the corresponding fitting results^[16] (color online).

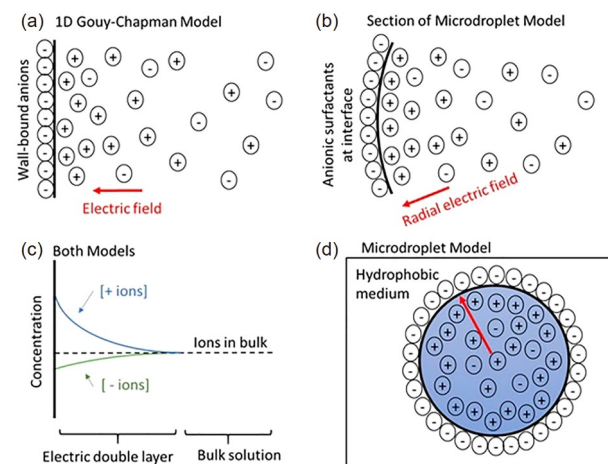


图6 一维以及三维表面双电层的简化图以及电荷分布. (a) 阴离子平面壁的双电层简化图; (b) 阴离子表面活性剂的微液滴的双电层模型图; (c) 阴离子表面溶液中离子的浓度分配; (d) 微液滴的离子分布横截面图^[20] (网络版彩图)

Figure 6 Simplified diagrams of electric double layers on one-dimensional and three-dimensional surfaces and charge distribution. (a) Simplified view of the electric double layer of the anion plane wall. (b) Electrical double layer model of the anionic surfactant droplet. (c) Concentration distribution of ions in anionic surface solution. (d) Cross section of ion distribution of microdroplets^[20] (color online).

液滴中观察到的一系列加速现象和新化学反应产生的原因。

在极高电场的作用下, 微液滴表面可以自发发生种类繁多的氧化还原反应^[6,25-37]。如前所述, 微液滴气-液界面的超高电场可以撕裂 OH^- , 生成 $\cdot\text{OH}$ 和电子^[38-41]。这些电子可以触发其他底物分子的单电子还原过程(图7)。电化学实验和理论计算共同表明, 在水中气泡的气-液界面处, OH^- 转变为 $\cdot\text{OH}$ 的电极电势至少比体相中低 0.7 V ^[28]。因此, 与体相水溶液相比, 气-液界面处更有利于单电子还原反应的发生。

本文总结了40余个在水微液滴表面上发生的电子介导的氧化还原反应(表1、表2), 并讨论了微液滴氧化还原反应的动力学。我们希望通过该综述的撰写, 能够全面而深入地介绍当前微液滴化学领域的最新成果、探讨关键机理以及展望未来的发展方向, 从而为

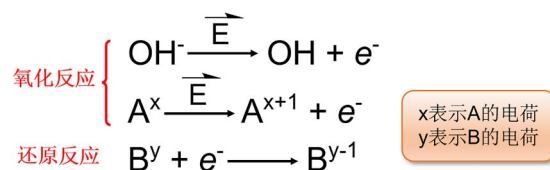


图7 液滴的空气-水界面处发生的电子介导的氧化还原机制(网络版彩图)

Figure 7 electron-mediated redox mechanisms that occur at the air-water interface of the droplets (color online).

化学领域的研究者提供有价值的参考, 促进微液滴化学领域的创新和发展。

2 常见微液滴实验技术

质谱作为分析化学领域的关键技术, 已经被广泛

表1 微液滴表面发生单电子氧化过程的物质汇总(电子供体)

Table 1 A List of species showing one-electron oxidation on water microdroplets (electron donors)

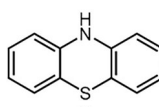
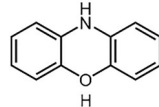
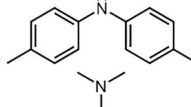
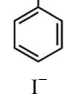
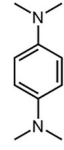
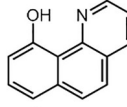
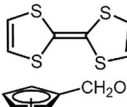


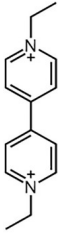
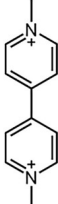
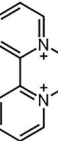

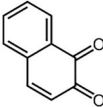
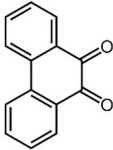
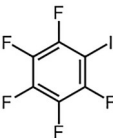

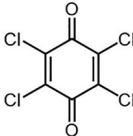
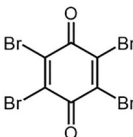
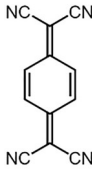
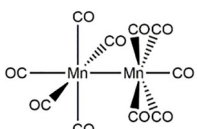
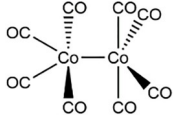
名称	结构	产物
氢氧根 ^[5,34,38-41]	OH^-	$\cdot\text{OH}, \text{H}_2\text{O}_2, \text{H}_4\text{O}_2^+$
吩噻嗪 ^[35]		自由基阳离子
吩噻嗪 ^[35]		自由基阳离子
4,4'-二甲基二苯胺 ^[35]		自由基阳离子
N,N-二甲基苯胺 ^[35]		自由基阳离子
碘离子 ^[33]	I^-	$\text{I}^\cdot, \text{I}_2, \text{I}_3^-$
N,N,N',N'-四甲基-1,4-苯二胺		自由基阳离子
10-羟基苯并[h]喹啉		自由基阳离子
四硫富瓦烯		自由基阳离子
羟甲基二茂铁		自由基阳离子

表 2 微液滴表面发生单电子还原过程的物质汇总(电子受体)

Table 2 A list of species showing electron-induced reduction on water microdroplets (electron acceptors)

名称	结构	产物
吡啶 ^[25]		自由基阴离子
1,1'-二乙基-4,4'-联吡啶二价阳离子 ^[27]		自由基阳离子
1,1'-二甲基-4,4'-联吡啶二价阳离子 ^[27]		自由基阳离子
1,1'-亚乙基-2,2'-联吡啶二价阳离子 ^[27]		自由基阳离子
Fe ^{III} complexes ^[32]	Fe ^{III} -L	Fe ^{II} -L
Cu ^{II} complexes ^[32]	Cu ^{II} -L	Cu ^I -L
Hg ^{II} species ^[30]	MeHg ⁺ , Hg ²⁺	Hg ⁰
Au ^{III} complexes ^[26]	HAuCl ₄	Au ⁰
二氧化氮 ^[32]	NO ₂	NO ₂ ⁻
氧气 ^[32]	O ₂	O ₂ ⁻
二氧化碳 ^[32]	CO ₂	HCO ₂ ⁻
二氧化硫 ^[32]	SO ₂	SO ₂ ⁻
1,2-苯醌 ^[36]		自由基阴离子
1,2-萘醌 ^[36]		自由基阴离子
9,10-菲醌 ^[36]		自由基阴离子
五氟碘苯 ^[31]		自由基阴离子

(续表2)

名称	结构	产物
C ₆₀		自由基阴离子
四氯苯醌		自由基阴离子
四溴苯醌		自由基阴离子
7,7,8,8-四氰基对醌二甲烷		自由基阴离子
碘	I ₂	I ₂ ⁻
十羰基二锰		Mn(CO) ₅ ⁻
八羰基二钴		Co(CO) ₄ ⁻

应用于物质结构鉴定、药物代谢研究、环境污染物检测、食品安全监控以及生物大分子的定量分析等诸多领域。质谱也可以捕获和识别不稳定的中间体,从而有利于深入研究化学反应机理。正因为这一特性,质谱技术在聚焦物质结构研究的微液滴化学领域中具有重要地位。在技术上,质谱已经被用作微液滴反应的主要表征手段,这是因为大部分常见溶液可以不经过任何处理、直接喷雾进入质谱仪中进行检测,这使得质谱技术成为了近年来微液滴化学最重要、发展最快的表征方法。研究者目前已开发了多种与质谱技术相结合的微液滴产生方法,包括电喷雾法^[42]、薄膜沉积法^[43-50]、鞘气喷雾法^[51-57]、熔融液滴法^[58,59]及悬浮液滴法^[60-62]等。其中,电喷雾法是近年来新发展起来的一种产生气相离子的软电离技术,可用于研究热不稳定和极性较大的化合物。薄膜沉积法利用溶剂在敞开式环境中蒸发,其加速反应的原理类似于解吸电喷

雾电离方法。悬浮液滴法是利用莱顿-弗罗斯特效应将液滴悬浮起来的方法,也可通过界面效应加速化学合成速率。熔融液滴法可以使两股高速运动的微液滴相互碰撞,形成直径约为十几微米的熔融液滴,是一种在微秒级时间内记录液相化学反应动力学的方法。

本文使用的一种常见的利用氮气作为鞘气喷雾的微液滴反应装置,如图8所示:进样泵将含有样品的水溶液从熔融石英毛细管末端喷出,氮气管路同轴套住毛细管末端,气体和溶液的出口齐平。在高压氮气的剪切作用下,溶液形成微液滴喷雾,并被送入质谱进样口进行在线表征。改变鞘气压力会改变形成的微液滴的尺寸,其直径一般在几微米到几十微米之间^[56]。不同于电喷雾电离等其他产生微液滴的方式,该装置构造简便,利用常见气体作为鞘气,且产生的微液滴尺寸较小、产生微液滴时不需要外加电压,从而保证反应物的检测不会受到不必要的化学反应的干扰。

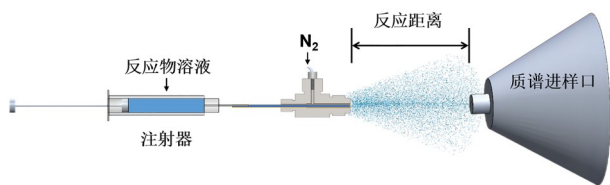


图8 微液滴化学的典型质谱实验装置图(网络版彩图)
Figure 8 Setup of a typical mass spectrometry experiment for microdroplet chemistry (color online).

尽管敞开式采样的质谱技术十分方便,但大气成分复杂,不稳定的中间产物容易淬灭,这将导致关键的反应机理信息丢失,影响对微液滴反应机理的研究。为了避免大气中的复杂成分干扰微液滴反应,该装置可以将喷雾部分放置于手套箱内(氮气氛围),然后将质谱的进样口从外部插入其中,并将进样口周围严格密封^[63]。这种方法已经成功观测到了对环境空气敏感的自由基产物,如 $C_6F_5I^-$ 和 O_2^- ^[31,32]。

值得指出的是,在对微液滴反应产物进行质谱分析时需要非常谨慎,因为质谱仪内离子光学系统的电压偶尔会加速离子、引发碰撞诱导解离,这可能会使得相关产物被错误地解释为微液滴反应的产物。以质谱仪的管透镜区域为例,该区域的压力相对较高(约1 torr),因此处于该区域的离子与分子之间会频繁发生碰撞^[64]。关闭质谱仪的管透镜电压可以解决这个问题,尽管该操作会牺牲一部分产物信号强度。微液滴实验中的另一个影响因素是微液滴喷雾器末端与质谱仪入口之间的距离,即反应距离。调节反应距离可以改变微液滴的飞行时间(即反应时间)。如果产物/反应物的相对强度随着反应时间的变化而变化,便可以确定这是微液滴反应产物产生的真实信号,而不是质谱仪内部气相分子互相碰撞产生的伪信号。改变鞘气压力和反应距离,可使得反应时间在数十微秒到数百微秒之间变化^[56]。

除此之外,还有一个经常被忽略的因素是质谱仪进样口处的温度。过高的进样口温度可能会导致裂解反应,使得裂解产物被错误地归属为微液滴反应产物。另一方面,液滴的蒸发冷却效应与进样口的加热作用之间存在竞争关系。当进样口温度低于水的沸点时,热量主要用于蒸发水,即冷却效应,此时反应效率通常较低。而当温度高于水的沸点时,微液滴中的水的汽化更加彻底,热量主要用于促进反应的进行^[65]。

3 单电子介导的氧化过程

在体相溶液中,羟基自由基的标准电极电势为2.72 V^[66];而在气-液界面,这个值会降低^[67]。因此,水微液滴表面存在的电场不仅可以撕扯出 OH^- 的电子,还可以撕扯出其他闭壳层分子电子^[5]。需要注意的是,尽管在体相溶液中测量的电极电势具有一定的参考价值,但并不能因此判断分子是否一定能够在微液滴中发生氧化反应。这是因为空气-水界面处的电极电势可能与体相溶液存在显著差异^[67]。

基于此,我们认为,微液滴化学将有望成为一种便捷、高效且绿色的产生自由基的新方法。这些自由基能进一步与其他分子反应,并在有机合成中得到应用。此外,云和雾等大气中的水滴的平均粒径分布宽度都是在微米级别^[68],这意味着在大气水中,自由基的产生有可能是一种微液滴导致的自发过程。这为我们研究大气环境中的氧化还原反应提供了新的视角。自由基可以与其他分子发生反应,进而引发一系列重要的氧化还原反应,例如大气污染物的转化、臭氧层的形成和破坏等。因此,了解和研究自由基的行为对于深入理解大气环境中的氧化还原反应机制以及空气质量改善具有重要意义。

本课题组已经开展了多项基于单电子介导的自发氧化的实验研究,第一个例子是氧化C-H/N-H交叉偶联反应^[35]。近年来,科学界一直在探索交叉偶联化学的新策略,因为这种方法可以实现高效、高选择性的复杂分子构建,对于药物研发、有机合成和材料科学等领域具有重要的应用前景^[69]。然而,C-N键的形成对能量、酸碱性以及C-H活化的反应性和选择性都具有极高的要求。在此过程中,底物会失去一个电子,生成相应的自由基阳离子。由此产生的自由基经过进一步偶联,生成最终的C-N偶联产物。而在微液滴的辅助下,从底物给出电子的决速步骤成为了自发、超快的过程。我们雾化了四种底物的水溶液,并对其微液滴反应产物进行验证(表1第二行至第五行)^[35],发现在质谱上能清晰地观测到这些化合物的自由基阳离子。将两种底物的混合物雾化后,还观察到两种不同自由基结合产生的C-N偶联产物(图9)。这项研究进一步加深了我们对微液滴单电子氧化合成的理解。与传统的溶液相反应方法不同,微液滴合成法无需使用催化剂、强氧化剂、高温、光照或电压等外部条件,可以

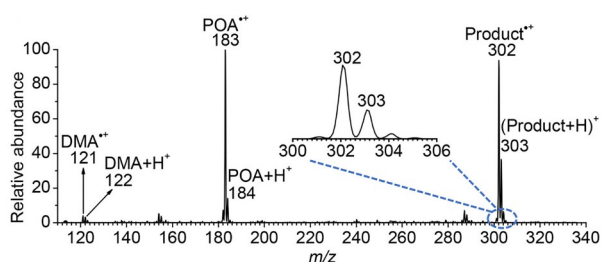


图9 将 N,N -二甲基苯胺(DMA)和吩噻嗪(POA)的混合溶液雾化后, 出现了C-N偶联产物的典型质谱^[35] (网络版彩图)

Figure 9 Typical mass spectrum showing the C-N coupling products when spraying a N,N -dimethylaniline (DMA) and phenoxazine (POA) mixture solution ^[35] (color online).

减少对环境的影响和对资源的浪费. 因此, 微液滴合成能作为一种绿色的有机合成方法, 为开发更加环保、高效和可持续的有机合成途径提供新的方向.

第二个例子是在大气化学的背景下 I^- 的自发氧化. 原子碘和分子碘, 即 $I\cdot$ 和 I_2 , 在大气化学中发挥非常重要的作用. 碘元素的相关化学反应可以影响大气的氧化能力, 这种能力是通过臭氧的催化破坏和控制氧化化学的关键自由基的变化来实现的. 目前认为, 大气中 $I\cdot$ 和 I_2 主要经由海洋中藻类释放的有机碘分子的光解作用产生^[70]. 然而, 在喷雾的微液滴中, I^- 会被自发氧化成 $I\cdot$, 随后 $I\cdot$ 进一步转化为 I_2^- 和 I_3^- (表1), 该过程可能是大气水中 $I\cdot$ 和 I_2 此前未知的来源^[33]. $I\cdot$ 的形成可能与微液滴内的强电场作用有关: I^- 在电场作用下可能直接失去一个电子, 或者被 $\cdot OH$ 氧化. 我们在研究中收集了喷雾液滴, 并且使用紫外-可见吸收光谱技术对 I_3^- 离子进行了表征(图10). 这些反应可以帮助我们了解空气中微液滴与体相水之间的化学差异, 理解大气中的各种奇特化学现象, 并为相关领域的科学研究提供新思路和新方法.

为了进一步展示微液滴的单电子氧化能力, 我们还在表1中列举了其他例子. 将不同种类分子的水溶液雾化, 然后进行质谱分析, 可以清晰地观察到这些分子失去一个电子后形成的自由基阳离子所对应的质谱峰. 这些分子包括具有较低电极电势的芳香胺、过渡金属配合物以及杂环化合物等. 然而, 这些自由基阳离子的形成仍然伴随着一个重要的问题: 底物失去的电子会如何参与后续反应? 我们推测这些电子并不会立即离开微液滴表面, 而是会停留一段时间. 在这个过程中, 它们可能会被其他分子捕获, 进一步诱导新的还原反应的发生.

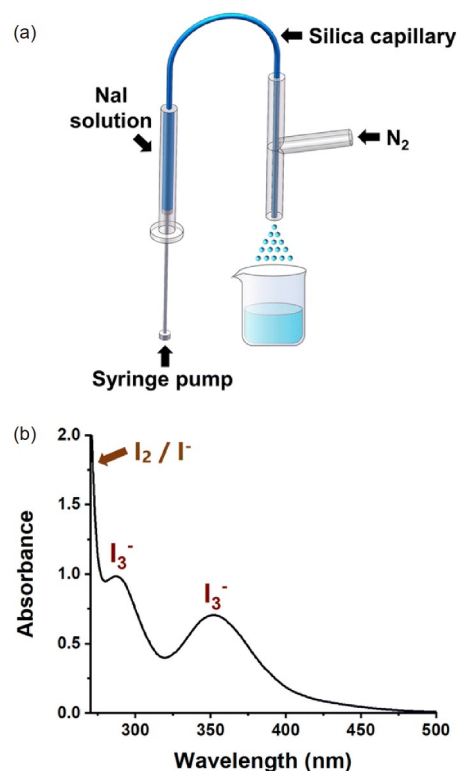


图10 (a) 微液滴收集装置示意图; (b) 喷雾NaI溶液后所收集溶液的紫外-可见吸收光谱展现了 I_3^- 吸收峰^[33] (网络版彩图)

Figure 10 (a) Schematic of the microdroplet collection setup. (b) UV-Vis absorption spectrum of the collected microdroplets after spraying the NaI solution, showing the I_3^- absorption peaks ^[33] (color online).

4 单电子介导的还原过程

此前的研究已经证明了水微液滴表面能够自发产生电子^[6,25-32]. 将纯水喷雾成微液滴后, 水中的 OH^- 将成为电子供体. 鉴于本文第3部分的相关内容, 我们可以得出结论: 在微液滴中失去了电子的分子同样是电子供体. 在本文中, 我们无法将微液滴中生成的电子称为“溶剂化电子”或“水合电子”, 因为目前尚未确定其存在形式, 并且水合电子的存在性一直都是备受争议的话题^[71-74]. 电子在水中可以通过多种方式与水分子发生相互作用, 如偶极束缚态、表面束缚态、部分嵌入水分子中、占据空腔或占据小区域并增强周围水电子密度等^[71,74]. 尽管如此, 我们仍然需要强调, 水微液滴表面确实存在电子, 尽管它们与周围水分子之间的相互作用机制尚不清楚.

表2列出了目前已知的水微液滴中电子介导还原

过程的例子. 其中最著名的例子是在将含有吡啶的水溶液雾化后(表2第一行), 观察到了吡啶阴离子(Py⁻)^[25]. 吡啶分子类似于苯分子, 结构稳定, 很难在气相中形成稳定的阴离子, 此前的工作只能间接观察到它^[75,76]. 为了形成吡啶阴离子, 电子必须要填充能量极高的最低未占据轨道(LUMO), 即 π^* 反键轨道. 即使在超低温和高真空环境下, 研究者此前也只能通过电子照射吡啶蒸气的方法观察到瞬态吡啶负离子, 其寿命只有约10 fs^[77-79]. 然而最近, 我们在大气环境下捕获了吡啶水溶液微液滴中生成的Py⁻离子, 并且通过其在离子阱内的驻留时间发现其寿命至少为50 ms^[25]. 由于气相条件下吡啶阴离子极其不稳定, 因此这一发现让人震惊. 另一方面, Py⁻阴离子还可以被CO₂捕获, 生成(Py-CO₂)⁻络合物^[25]. 此前研究发现Py⁻可以在无水吡啶与碱金属的混合物中生成^[80], 因此我们的结论一定程度上证明了水微液滴具有碱金属级别的还原能力.

另一个例子是在雾化1,1'-二乙基-4,4'-二碘联吡啶(即乙基紫精, EV)、1,1'-二甲基-4,4'-二氯联吡啶(即百草枯, PQ)、1,1'-亚乙基-2,2'-二溴联吡啶(即敌草快, DQ)等双电荷紫精化合物的水溶液后, 观察到了它们获得一个电子后对应的自由基阳离子产物EV^{•+}、PQ^{•+}和DQ^{•+}(表2)^[27]. 这些分子具有高毒性, 在体相水溶液中的半衰期可达23周, 在土壤中可达6年^[81,82]. 这项研究证明了紫精化合物能够在水微液滴中自发还原分解, 为降解有毒化合物提供了一种极其简便的途径.

水微液滴中电子的自发还原对大气环境研究领域也具有重要意义. 大气是一类复杂的体系, 其中存在多种不同相态的物质, 包括气体、气溶胶颗粒、冷凝水以及冰颗粒等. 过渡金属离子(TMIs)在大气液相(潮湿气溶胶、云、雾、雨或雪)中无处不在. 许多原位实验强调了各种大气水相中TMIs的显著浓度^[83-91]. 实验研究表明, TMIs在溶液中具有很高的反应性, 其对大气的影 响不可忽视. 在水相中, TMIs的高反应性来源于其氧化态的变化, 这种变化使得它们能够通过给出或接受电子来参与许多化学反应, 从而影响大气的整体氧化能力. 因此, 探讨TMIs在水相中的行为, 有助于加深对大气化学反应机制以及大气污染形成机理的理解.

针对配位的Fe^{III}和Cu^{II}, 我们分别在大气中和充满了氮气的手套箱中进行了微液滴喷雾实验^[32]. 实验结

果表明, 在充满纯N₂的手套箱中, 还原产物的强度比在环境空气中至少高出5倍. 这说明大气中存在一些竞争微液滴中电子的物种. 通过在大气和不同气体氛围的手套箱中雾化纯水微液滴, 我们确定了这些参与电子竞争的关键物种. 在空气中我们获得了具有三个峰的质谱(图11a). m/z 32和 m/z 46处的峰分别为O₂⁻和NO₂⁻, 二者分别为O₂和NO₂捕获电子的还原产物. 而 m/z 45处的峰则是空气中CO₂的还原产物甲酸根(HCO₂⁻). 需要注意的是, 形成HCO₂⁻的过程需要两个电子和一个质子参与. 为了验证我们的实验结果, 我们在充满合成空气(70% N₂/30% O₂)的手套箱中进行了对照实验. 在该实验中只观察到了O₂⁻的峰, 说明O₂⁻的确来源于空气中的O₂. 我们还进行了在纯氮气环境下的实验, 将鞘气从N₂转换为CO₂, 结果只观察到了HCO₂⁻的峰, 证实HCO₂⁻是空气中CO₂的还原产物. 最后, 我们在手套箱中充满纯N₂和1 ppm的NO₂, 并将纯水喷雾, 在质谱中发现了NO₂⁻的峰, 证实了NO₂的单电子还原产物是NO₂⁻. 综上所述, 大气中的O₂、CO₂和NO₂均会争夺微液滴中自发产生的电子, 并分别生成O₂⁻、HCO₂⁻和NO₂⁻(表2). 本研究从微液滴化学的角

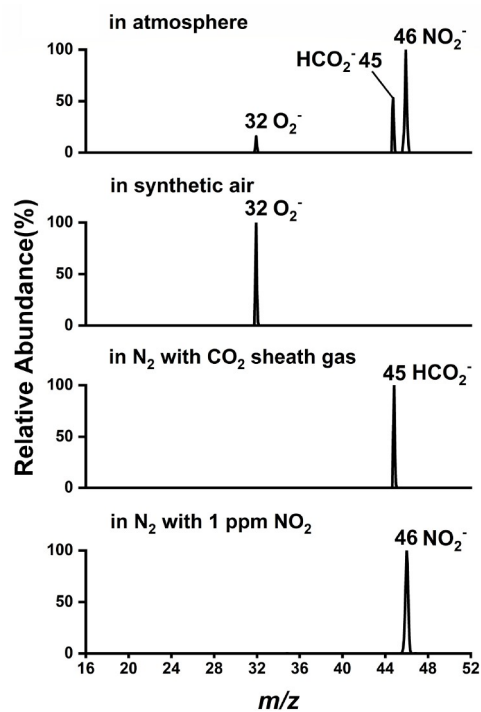


图11 水微液滴中产生的电子竞争者的识别^[32]
Figure 11 Identification of the competitors for the electrons generated in water microdroplets^[32].

度重新考虑了大气水中金属离子的低价态丰度较高的问题, 为大气水相中TMI s较低价态的来源提供了新的通路, 即微液滴产生的电子导致了TMI s的还原.

通过上述讨论, 我们可以得出结论: 大气中存在多种氧化剂, 包括 O_2 、 O_3 、 $\cdot OH$ 、 NO_x 和 SO_x 等. 在捕获那些可能无法在环境空气中存在的物种时, 务必要将微液滴实验装置放置于手套箱中进行操作. 例如, 尽管 C_6F_5I 的电子亲和能为正值, 但在微液滴中被还原生成的 $C_6F_5I^{\cdot -}$ 自由基阴离子无法在大气环境中观察到, 只有在充满 N_2 的手套箱中才能检测到^[31]. $C_6F_5I^{\cdot -}$ 是一个非常奇特的阴离子, 因为它的价电子位于C-I键的 σ^* 反键轨道上, 而不是在苯环上的 π^* 反键轨道上. 因此, 该电子削弱了C-I键, 并导致了 $C_6F_5^{\cdot -}$ 的生成. $C_6F_5^{\cdot -}$ 可以捕获 CO_2 并生成 $C_6F_5CO_2^{\cdot -}$ ^[31]. 另一个例子涉及到在手套箱中观察到的 C_{60} 的自由基阴离子(图12). 这个结果本身并不令人意外, 因为 C_{60} 分子具有非常高的电子亲和能(2.68 eV)^[92]. C_{60} 的独特之处在于, 它作为一种不溶于水的物质, 却可以在微液滴中进行化学反应. Zare等^[93]也进行过类似实验, 他们在水微液滴中研究了 $\cdot OH$ 和甲苯的氧化反应. 由于甲苯与水不互溶, 所以不能直接将甲苯溶解在水中并喷雾. 为了解决这个问题, 他们将两个注射器和一个T形三通混合器连接, 将甲苯和水分别注入两条独立通道、在混合器中进行预混, 再使用 N_2 作为鞘气进行喷雾, 从而产生含有甲苯的微液滴, 最终观察到了甲苯的氧化反应. 类似地, 我们分别在两个通道中注入溶解于甲苯/乙腈中的 C_{60} 和纯水, 使用 N_2 作为鞘气进行 C_{60} 的微液滴还原. 图12为该实验装置的示意图, 展示了两个通道之间的流动及反应过程. 该方法展示了不溶于水的化学物质在水微液滴中发生反应的途径, 从而扩展了微液滴化学反应的应用范围.

电子亲和能是评估微液滴中自由基阴离子形成的重要指标. 除了吡啶之外^[25], 表2中的其他物质均呈现出正的电子亲和能. 其他类似例子还包括三个邻醌分子^[36]、四氯苯醌、四溴苯醌、四氧基对醌二甲烷和 I_2 分子. 这些物质都可以在微液滴中自发地形成自由基阴离子.

表2最后两行展示了两个有趣的过渡金属配合物例子, 分别是十羰基二锰和八羰基二钴. 当电子与这些配合物结合时, 金属-金属键将断裂, 生成 $Mn(CO)_5^{\cdot -}$ 阴离子和 $Co(CO)_4^{\cdot -}$ 阴离子, 这为进一步利用这些金属配

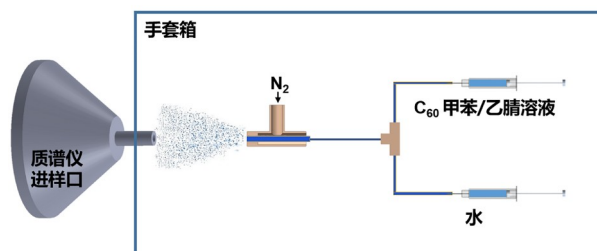


图12 不溶于水的化学物质的水微液滴化学的研究方法(以 C_{60} 为例)(网络版彩图)

Figure 12 The method to study the water microdroplet chemistry of chemicals that are insoluble in water (C_{60} as an example) (color online).

合物进行后续反应提供了机会. $Mn(CO)_5^{\cdot -}$ 和 $Co(CO)_4^{\cdot -}$ 都能稳定存在, 因为它们符合18电子规则, 这也解释了它们在质谱中显示出高信号强度的原因. 这些结果不仅展示了金属配合物在微液滴环境中的反应性, 同时也为利用这些物种进行新的合成反应提供了可能.

5 微液滴氧化还原反应的动力学

我们在本节中进一步讨论微液滴氧化还原反应的动力学. $OH^{\cdot -}$ 在微液滴表面可以充当电子供体, 当我们在溶液中添加其他容易失去电子的分子(表1所列的分子)时, 水微液滴上的电子数量将增加, 从而在动力学上加速还原反应的进行. 该发现进一步巩固了“电子是水微液滴上介导氧化还原反应的‘载流子’”的观点. 我们将三种电子供体——四硫富瓦烯(TTF)、羟甲基二茂铁(FM)、 N,N,N',N' -四甲基-1,4-苯二胺(TMPA)与电子受体乙基紫精二价阳离子(EV^{2+})的水溶液进行混合, 并通过喷雾的方式形成微液滴. 图13a是将纯的 EV^{2+} 溶液雾化水微液滴所得到的典型质谱图. $OH^{\cdot -}$ 作为唯一的电子供体, 将 EV^{2+} ($m/z = 107$)还原为 $EV^{\cdot +}$ ($m/z = 214$). 在该图中, 位于 m/z 150~200范围的峰是 $EV^{\cdot +}$ 降解的产物, 这与参考文献27中报道的实验结果一致. 图13b~13d分别展示了TTF与 EV^{2+} 、FM与 EV^{2+} 、TMPA与 EV^{2+} 的混合溶液雾化水微液滴的质谱图. 这些混合体系中的还原产物 $EV^{\cdot +}$ 的强度显著增加, 说明添加电子供体能够有效加速 EV^{2+} 的还原反应. 该结果清楚地展示了混合体系中还原过程的动力学加速效应^[94].

图14a是分别对四个不同混合体系的水微液滴中 $EV^{\cdot +}/EV^{2+}$ 相对强度的比较结果, 检测时长为一分钟, 可以明显看出在加入电子供体后, 还原产物的强度增

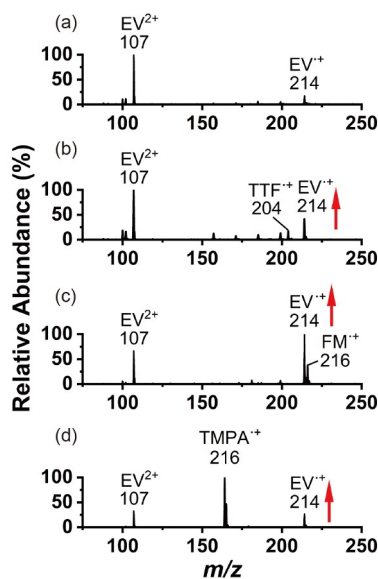


图 13 雾化(a) EV^{2+} 、(b) EV^{2+} 和TTF、(c) EV^{2+} 和FM以及(d) EV^{2+} 和TMPA的溶液获得的典型质谱^[94] (网络版彩图)

Figure 13 A typical mass spectrum obtained by spraying a solution of (a) EV^{2+} , (b) EV^{2+} and TTF, (c) EV^{2+} and FM, and (d) EV^{2+} and TMPA [94] (color online).

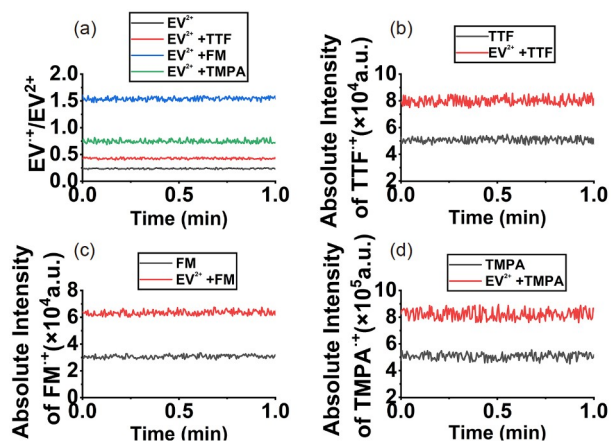


图 14 水微液滴上单电子氧化还原过程的动力学研究. (a) 从质谱中收集至少1分钟获得的4个系统中 $\text{EV}^+/\text{EV}^{2+}$ 的相对强度、比较(b) TTF⁺, (c) FM⁺和(d) TMPA⁺的信号在添加或不添加 EV^{2+} 的情况下的绝对强度变化^[94] (网络版彩图)

Figure 14 Kinetic studies of the one-electron redox process on water microdroplets. (a) The relative intensities of $\text{EV}^+/\text{EV}^{2+}$ in the four systems obtained from mass spectra collected for at least 1 min. The absolute intensity change comparing the signals of (b) TTF⁺, (c) FM⁺, and (d) TMPA⁺ with or without the addition of EV^{2+} [94] (color online).

加了2到7倍不等, 证明混合体系中的还原过程存在动力学加速效应. 事实上, 在还原反应加速的同时,

TTF、FM和TMPA的氧化反应也会相应加速, 这是因为 EV^{2+} 的还原消耗了氧化过程中产生的电子, 促进了氧化反应的进行. 图14b~14d证明了这一假设: 随着 EV^{2+} 的加入, TTF⁺、FM⁺和TMPA⁺的绝对强度增加了近2倍^[94].

通过以上动力学研究, 我们可以得出结论: 微液滴中的电子供给和电子捕获是两个相互促进的过程, 这表明电子实际上是介导水微液滴中氧化还原反应的“载流子”.

6 总结和展望

综上所述, 本文总结了微液滴表面自发的单电子介导的氧化还原反应. 微液滴表面所具有的特殊性质赋予了其极高的反应活性, 然而这一奇特性质在自然界中所起到的作用尚不明确, 因此研究微液滴反应在合成化学和大气化学中具有重要意义.

一方面, 微液滴化学在有机合成领域的潜力已经被广泛认可, 因为它能够显著提高反应速率^[1]. 现有的部分微液滴化学研究已经实现了克级的产物合成. 在本文中, 我们强调微液滴反应可以作为有机合成中一种简单而绿色的生成自由基的方法. 在传统有机反应中, 一般需要很高的能量或使用特定的有机试剂才能产生自由基. 然而, 在微液滴反应中, 我们只需将底物的水溶液雾化为微液滴即可生成自由基, 而无需添加催化剂、输入额外能量或使用复杂的反应装置, 完全符合绿色化学的特点. 因此, 这种方法未来在合成化学领域有望展现更大的潜力. 通过使用微液滴的方法, 我们预期可以实现氧化或还原自由基/自由基偶联和自由基/分子偶联等多种反应. 需要注意的是, 尽管许多研究者已经试图扩大微液滴的合成规模^[95,96], 但目前通过喷雾和微液滴收集到的产物产量仍然有限. 因此, 要想实现利用微液滴化学技术进行大规模生产的愿景, 还需要进一步的研究和开发工作.

另一方面, 微液滴化学对大气化学研究具有重要启示. 如前所述, 微液滴独特的性质能够对氧化还原反应产生深刻影响, 大气中的水滴, 如云、雾和海洋飞沫等均由大量微米级大小的液滴组成, 而大气的氧化还原能力能够影响污染物的生成、天气或气候的变化以及化学反应的进程. 因此, 在未来的大气研究中, 微液滴效应的影响需要引起包括大气化学、界面化

学、环境化学等多领域背景的研究者的广泛重视^[32,33,46,97],从而为理解大气化学反应的机理、研究气候变化及环境保护提供崭新的视角。

总之,微液滴化学作为近年来新兴的研究领域,已

经取得了令人瞩目的进展,并展现出巨大的潜力.随着微液滴化学研究的不断深入,我们有理由相信微液滴化学将会在科学研究和实际应用中发挥越来越重要的作用,为解决复杂问题带来新的思路和方法.

参考文献

- 1 Yan X, Bain RM, Cooks RG. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 12960–12972
- 2 Wei Z, Li Y, Cooks RG, Yan X. *Annu Rev Phys Chem*, 2020, 71: 31–51
- 3 Lee JK, Banerjee S, Nam HG, Zare RN. *Quart Rev Biophys*, 2015, 48: 437–444
- 4 Banerjee S, Gnanamani E, Yan X, Zare RN. *Analyst*, 2017, 142: 1399–1402
- 5 Lee JK, Walker KL, Han HS, Kang J, Prinz FB, Waymouth RM, Nam HG, Zare RN. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2019, 116: 19294–19298
- 6 Qiu L, Psimos MD, Cooks RG. *J Am Soc Mass Spectrom*, 2022, 33: 1362–1367
- 7 Lee JK, Samanta D, Nam HG, Zare RN. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 10585–10589
- 8 Shaik S, Ramanan R, Danovich D, Mandal D. *Chem Soc Rev*, 2018, 47: 5125–5145
- 9 Gorin CF, Beh ES, Kanan MW. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 186–189
- 10 Shaik S, de Visser SP, Kumar D. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 11746–11749
- 11 Huang X, Tang C, Li J, Chen LC, Zheng J, Zhang P, Le J, Li R, Li X, Liu J, Yang Y, Shi J, Chen Z, Bai M, Zhang HL, Xia H, Cheng J, Tian ZQ, Hong W. *Sci Adv*, 2019, 5: eaaw3072
- 12 Meir R, Chen H, Lai W, Shaik S. *ChemPhysChem*, 2010, 11: 301–310
- 13 Aragonès AC, Haworth NL, Darwish N, Ciampi S, Bloomfield NJ, Wallace GG, Diez-Perez I, Coote ML. *Nature*, 2016, 531: 88–91
- 14 Sakamaki M, Amemiya K. *Phys Chem Chem Phys*, 2018, 20: 20004–20009
- 15 Huang KH, Wei Z, Cooks RG. *Chem Sci*, 2021, 12: 2242–2250
- 16 Xiong H, Lee JK, Zare RN, Min W. *J Phys Chem Lett*, 2020, 11: 7423–7428
- 17 Zhou Z, Yan X, Lai YH, Zare RN. *J Phys Chem Lett*, 2018, 9: 2928–2932
- 18 Lhee SM, Lee JK, Kang J, Kato S, Kim S, Zare RN, Nam HG. *Sci Adv*, 2020, 6: eaba0181
- 19 Hao H, Leven I, Head-Gordon T. *Nat Commun*, 2022, 13: 280
- 20 Chamberlayne CF, Zare RN. *J Chem Phys*, 2020, 152: 184702
- 21 Heindel JP, Hao H, LaCour RA, Head-Gordon T. *J Phys Chem Lett*, 2022, 13: 10035–10041
- 22 Sun Z, Wen X, Wang L, Ji D, Qin X, Yu J, Ramakrishna S. *eScience*, 2022, 2: 32–46
- 23 Vogel YB, Evans CW, Belotti M, Xu L, Russell IC, Yu LJ, Fung AKK, Hill NS, Darwish N, Gonçalves VR, Coote ML, Swaminathan Iyer K, Ciampi S. *Nat Commun*, 2020, 11: 6323
- 24 Liang Q, Zhu C, Yang J. *J Am Chem Soc*, 2023, 145: 10159–10166
- 25 Zhao L, Song X, Gong C, Zhang D, Wang R, Zare RN, Zhang X. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2022, 119: e2200991119
- 26 Lee JK, Samanta D, Nam HG, Zare RN. *Nat Commun*, 2018, 9: 1562
- 27 Gong C, Li D, Li X, Zhang D, Xing D, Zhao L, Yuan X, Zhang X. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 3510–3516
- 28 Qiu L, Cooks RG. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61: e202210765
- 29 Song X, Meng Y, Zare RN. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 16744–16748
- 30 He Q, Zhang N, Qiao Y, Li C, Zhang J. *J Anal At Spectrom*, 2022, 37: 1894–1901
- 31 Chen H, Wang R, Xu J, Yuan X, Zhang D, Zhu Z, Marshall M, Bowen K, Zhang X. *J Am Chem Soc*, 2023, 145: 2647–2652
- 32 Yuan X, Zhang D, Liang C, Zhang X. *J Am Chem Soc*, 2023, 145: 2800–2805
- 33 Xing D, Yuan X, Liang C, Jin T, Zhang S, Zhang X. *Chem Commun*, 2022, 58: 12447–12450
- 34 Xing D, Meng Y, Yuan X, Jin S, Song X, Zare RN, Zhang X. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61: e202207587
- 35 Zhang D, Yuan X, Gong C, Zhang X. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 16184–16190
- 36 Jin S, Wang R, Chen H, Yuan X, Zhang X. *J Phys Chem A*, 2023, 127: 2805–2809

- 37 Qiu L, Morato NM, Huang KH, Cooks RG. *Front Chem*, 2022, 10: 903774
- 38 Gao D, Jin F, Lee JK, Zare RN. *Chem Sci*, 2019, 10: 10974–10978
- 39 Lee JK, Han HS, Chaikasetin S, Marron DP, Waymouth RM, Prinz FB, Zare RN. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2020, 117: 30934–30941
- 40 Mehrgardi MA, Mofidfar M, Zare RN. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 7606–7609
- 41 Li K, Guo Y, Nizkorodov SA, Rudich Y, Angelaki M, Wang X, An T, Perrier S, George C. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2023, 120: e2220228120
- 42 Müller T, Badu-Tawiah A, Cooks RG. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 11832–11835
- 43 Badu-Tawiah AK, Campbell DI, Cooks RG. *J Am Soc Mass Spectrom*, 2012, 23: 1461–1468
- 44 Yan X, Augusti R, Li X, Cooks RG. *ChemPlusChem*, 2013, 78: 1142–1148
- 45 Bain RM, Pulliam CJ, Yan X, Moore KF, Müller T, Cooks RG. *J Chem Educ*, 2014, 91: 1985–1989
- 46 Bain RM, Pulliam CJ, Raab SA, Cooks RG. *J Chem Educ*, 2016, 93: 340–344
- 47 Li Y, Yan X, Cooks RG. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 3433–3437
- 48 Wei Z, Wleklinski M, Ferreira C, Cooks RG. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 9386–9390
- 49 Iyer K, Yi J, Bogdan A, Talaty N, Djuric SW, Cooks RG. *React Chem Eng*, 2018, 3: 206–209
- 50 Wei Z, Zhang X, Wang J, Zhang S, Zhang X, Cooks RG. *Chem Sci*, 2018, 9: 7779–7786
- 51 Bain RM, Pulliam CJ, Cooks RG. *Chem Sci*, 2015, 6: 397–401
- 52 Banerjee S, Zare RN. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 14795–14799
- 53 Bain RM, Pulliam CJ, Ayrton ST, Bain K, Cooks RG. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2016, 30: 1875–1878
- 54 Bain RM, Ayrton ST, Cooks RG. *J Am Soc Mass Spectrom*, 2017, 28: 1359–1364
- 55 Chen X, Cooks RG. *J Mass Spectrom*, 2018, 53: 942–946
- 56 Lai YH, Sathyamoorthi S, Bain RM, Zare RN. *J Am Soc Mass Spectrom*, 2018, 29: 1036–1043
- 57 Nam I, Nam HG, Zare RN. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2018, 115: 36–40
- 58 Lee JK, Kim S, Nam HG, Zare RN. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2015, 112: 3898–3903
- 59 Lee JK, Nam HG, Zare RN. *Quart Rev Biophys*, 2017, 50: e2
- 60 Bain RM, Pulliam CJ, Thery F, Cooks RG. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 10478–10482
- 61 Crawford EA, Esen C, Volmer DA. *Anal Chem*, 2016, 88: 8396–8403
- 62 Li Y, Liu Y, Gao H, Helmy R, Wuelfing WP, Welch CJ, Cooks RG. *Chem Eur J*, 2018, 24: 7349–7353
- 63 Zhang D, Lu Y, Wang J, Gong C, Hou X, Zhang X, Chen J. *J Phys Chem Lett*, 2021, 12: 9848–9852
- 64 Mayer PM, Poon C. *Mass Spectrometry Rev*, 2009, 28: 608–639
- 65 Banerjee S, Zare RN. *J Phys Chem A*, 2019, 123: 7704–7709
- 66 Schwarz HA, Dodson RW. *J Phys Chem*, 1984, 88: 3643–3647
- 67 Martins-Costa MTC, Anglada JM, Francisco JS, Ruiz-Lopez MF. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 5413–5417
- 68 Miles NL, Verlinde J, Clothiaux EE. *J Atmos Sci*, 2000, 57: 295–311
- 69 Louillat ML, Patureau FW. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 901–910
- 70 Saiz-Lopez A, Plane JMC, Baker AR, Carpenter LJ, von Glasow R, Gómez Martín JC, McFiggans G, Saunders RW. *Chem Rev*, 2012, 112: 1773–1804
- 71 Jacobson LD, Herbert JM. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 19889–19899
- 72 Herbert JM, Coons MP. *Annu Rev Phys Chem*, 2017, 68: 447–472
- 73 Gaiduk AP, Pham TA, Govoni M, Paesani F, Galli G. *Nat Commun*, 2018, 9: 247
- 74 Larsen RE, Glover WJ, Schwartz BJ. *Science*, 2010, 329: 65–69
- 75 Nenner I, Schulz GJ. *J Chem Phys*, 2008, 62: 1747–1758
- 76 Huebner RH, Compton RN, Schweinler HC. *Chem Phys Lett*, 1968, 2: 407–408
- 77 Mathur D, Hasted JB. *Chem Phys*, 1976, 16: 347–352
- 78 Burrow PD, Ashe III AJ, Bellville DJ, Jordan KD. *J Am Chem Soc*, 1982, 104: 425–429
- 79 Modelli A, Burrow PD. *J Electron Spectr Relat Phenomena*, 1983, 32: 263–276
- 80 Schmulbach CD, Hinckley CC, Wasmund D. *J Am Chem Soc*, 1968, 90: 6600–6602
- 81 U.S. Environmental Protection Agency. *National Service Center for Environmental Publications*. Washington D.C., 1987

- 82 Hance RJ, Byast TH, Smith PD. *Soil Biol Biochem*, 1980, 12: 447–448
- 83 Graedel TE, Weschler CJ. *Rev Geophys*, 1981, 19: 505–539
- 84 Jacob DJ, Gottlieb EW, Prather MJ. *J Geophys Res*, 1989, 94: 12975–13002
- 85 Walcek CJ, Yuan HH, Stockwell WR. *Atmos Environ*, 1997, 31: 1221–1237
- 86 Herrmann H, Ervens B, Jacobi HW, Wolke R, Nowacki P, Zellner R. *J Atmos Chem*, 2000, 36: 231–284
- 87 Deguillaume L, Leriche M, Monod A, Chaumerliac N. *Atmos Chem Phys*, 2004, 4: 95–110
- 88 Galloway JN, Gaudry A. *Atmos Environ*, 1984, 18: 2649–2656
- 89 Behra P, Sigg L. *Nature*, 1990, 344: 419–421
- 90 Kotronarou A, Sigg L. *Environ Sci Technol*, 1993, 27: 2725–2735
- 91 Deguillaume L, Leriche M, Desboeufs K, Mailhot G, George C, Chaumerliac N. *Chem Rev*, 2005, 105: 3388–3431
- 92 Huang DL, Dau PD, Liu HT, Wang LS. *J Chem Phys*, 2014, 140: 224315
- 93 Meng Y, Gnanamani E, Zare RN. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 19709–19713
- 94 Jin S, Chen H, Yuan X, Xing D, Wang R, Zhao L, Zhang D, Gong C, Zhu C, Gao X, Chen Y, Zhang X. *JACS Au*, 2023, 3: 1563–1571
- 95 Nie H, Wei Z, Qiu L, Chen X, Holden DT, Cooks RG. *Chem Sci*, 2020, 11: 2356–2361
- 96 Liu C, Li J, Chen H, Zare RN. *Chem Sci*, 2019, 10: 9367–9373
- 97 Chen B, Xia Y, He R, Sang H, Zhang W, Li J, Chen L, Wang P, Guo S, Yin Y, Hu L, Song M, Liang Y, Wang Y, Jiang G, Zare RN. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2022, 119: e2209056119

Single-electron-mediated redox processes at the air–water interface of water microdroplets

Shuihui Jin, Chenghui Zhu, Jianze Zhang, Xinxing Zhang*

College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China

*Corresponding author (email: zhangxx@nankai.edu.cn)

Abstract: Water is typically regarded as a stable solvent; however, when dispersed into microdroplets, it exhibits numerous distinctive properties. The most notable one among these properties is the spontaneously formed electric field on the surface of microdroplets, reaching up to 10^9 V m^{-1} . This electric field has the capacity to dislodge electrons from hydroxide ions or from closed-shell molecules in water, yielding radicals and electrons. Consequently, this process further initiates redox reactions. This article provides a comprehensive overview of more than 40 types of single-electron-mediated spontaneous redox reactions occurring on the surfaces of water microdroplets. The corresponding reaction kinetics is discussed, underscoring the intrinsic electron-driven nature of these reactions. Finally, by integrating perspectives from synthetic chemistry and atmospheric chemistry, we explore and anticipate the broad and potential impacts of the redox capabilities of microdroplets.

Keywords: microdroplets, air-water interface, mass spectrometry, redox reaction, aerosols

doi: [10.1360/SSC-2023-0192](https://doi.org/10.1360/SSC-2023-0192)