

• 研究论文 •

激光诱导的亚硝酸与二苯醚的反应机理

李 萍 董文博 张仁熙 房豪杰 黄 丽 侯惠奇*

(复旦大学环境科学研究所 上海 200433)

摘要 355 nm 光照下利用瞬态吸收光谱技术进行了有氧、无氧条件下二苯醚与亚硝酸体系的反应机理研究, 考察了其瞬态物种的衰减行为, 并对其光解产物进行了 GC-MS 分析. 研究表明, HNO_2 在 355 nm 紫外光的照射下产生的 OH 自由基和二苯醚反应生成 $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O-OH}$ 加合物, N_2 条件下 $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O-OH}$ 衰减的速率常数为 $(1.86 \pm 0.14) \times 10^5 \text{ s}^{-1}$, 在有氧条件下, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O-OH}$ 可转化为 $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O-OHO}_2$, 衰减的速率常数为 $(6.6 \pm 0.4) \times 10^6 \text{ s}^{-1}$. N_2 条件下最终产物为苯酚、2-羟基二苯醚、4-羟基二苯醚、4-硝基二苯醚.

关键词 激光闪光光解; 二苯醚; 瞬态吸收光谱

Reaction Mechanism of Diphenyl Ether with Nitrous Acid by Transient Absorption Spectrum Technique

LI, Ping DONG, Wen-Bo ZHANG, Ren-Xi

FANG, Hao-Jie HUANG, Li HOU, Hui-Qi*

(Institute of Environmental Science, Fudan University, Shanghai 200433)

Abstract The microscopic reaction mechanism of diphenyl ether with nitrous acid in the presence or absence of O_2 was studied by laser flash photolysis. The main characteristic peaks in these transient absorption spectra were attributed and the decay trends were investigated. The final photolysis products were analyzed by using GC-MS method. OH radical obtained by nitrous acid exposed to 355 nm laser beam reacts with diphenyl ether to produce $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O-OH}$ adduct. In the absence of O_2 the decay constant of $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O-OH}$ adduct was measured to be $(1.86 \pm 0.14) \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ and the final photolysis products were phenol, *o*-hydroxydiphenyl ether, *p*-hydroxydiphenyl ether and *p*-nitrodiphenyl ether. While in the presence of O_2 the decay constant of $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O-OH}$ adduct was measured to be $(6.6 \pm 0.4) \times 10^6 \text{ s}^{-1}$.

Keywords laser flash photolysis; diphenyl ether; transient absorption spectrum

人工合成的二苯醚类化合物是重要的有机污染物, 广泛应用于除草剂、耐热的绝缘材料等生产过程^[1,2]. 这类有机污染物在生产使用过程中以各种途径进入水体, 目前, 在动物体内和河流海洋沉积物中已检测到了高浓度的二苯醚及其溴代化合物^[3], 还有研究表明在人体血液和母乳中也含有多溴二苯醚^[4,5]. 二苯醚类化合物不仅造成水资源的恶化, 还危害人体健康, 造成内分泌紊乱, 导致癌症^[4]. 与此同时, 亚硝酸盐对环境的毒性大,

被视为水体中氮污染的重要标志^[6]. 有关亚硝酸在水溶液中光解^[7]以及亚硝酸在茶水溶液中光解^[8]研究已有报道, 但二苯醚亚硝酸体系光解的研究尚未见报道. 本实验采用激光闪光光解瞬态吸收光谱分析技术研究了亚硝酸与二苯醚的反应机理, 并结合气相色谱-质谱联用技术对反应产物进行了鉴定, 为太阳光照下二苯醚衍生物在水相中的转化规律提供了重要依据.

* E-mail: fdesi@fudan.edu.cn

Received September 18, 2006; revised October 24, 2006; accepted November 7, 2006.

高等学校博士学科点专项科研基金(No. 20040246024)和国家自然科学基金(No. 20577006)资助项目.

1 实验部分

1.1 实验方法与装置

激光闪光光解瞬态吸收装置主要包括激发光源、探测光源、石英样品池、单色仪、光电倍增管、储存示波器、光谱仪控制单元、计算机以及一系列光学组件. 激发光源采用美国 Spectra-Physics 公司的 Quanta Ray LAB-150-10 型 Nd-YAG 激光器, 光谱分析仪采用 LKS 60/S 纳秒级吸收光谱仪(英国 Applied Photophysics 公司), 其中探测光源为 OSRAM XBO150W/CR-OFR 氙灯, 储存示波器为 Agilent 公司生产的 infinium 54820A 型示波器. 本实验激发光源为 355 nm 脉冲激光(半宽度为 4~5 ns, 重复频率为 10 Hz), 激光能量为 7~10 mJ·pulse⁻¹, 光斑的直径(即有效分析光程)为 0.7 cm.

动力学模拟和数据分析采用英国 Applied Photophysics 公司提供的 Pro-kineticist 软件, 样品紫外可见吸收光谱采用 S-3100 二极管阵列(PDA)紫外-可见光谱分析仪(韩国 Schinco 公司)测定. 反应的最终产物分析采用美国 Finnigan MAT ITD 公司的 800GC/MS/DS 色质联用仪.

1.2 试剂

二苯醚(C₁₂H₁₀O, 分析纯, 迈瑞尔公司); 亚硝酸钠(分析纯, 上海科昌精细化学品公司); 高氯酸(分析纯, 上海全鹿化工有限公司); 无水乙醇(分析纯); 氧气(纯度≥99.5%); 高纯氮气(纯度≥99.999%); 乙腈(分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司); 水为三次重蒸水.

1.3 溶液的配制和实验方法

1.3.1 溶液的配制

二苯醚在水中的溶解度很低, 为提高二苯醚溶解度, 实验中采用乙腈与水的混合物(体积比为 9:1)作溶剂, 此时二苯醚溶解度可达 0.1 mol/L.

1.3.2 实验方法

在乙腈溶液中通入高纯氮气 30 min, 再加入二苯醚和亚硝酸钠水溶液, 配制成 0.1 mol/L C₁₂H₁₀O-5×10⁻³ mol/L NaNO₂-CH₃CN-H₂O 混合溶液(用高氯酸调节溶液 pH 约为 1.5), 将其转移至石英样品池中, 再通一定时间高纯氮气除去氧气, 用封口膜密封, 进行激光闪光光解实验. 为保证实验结果的准确性, 每次激光闪光后即更新溶液. 另外向乙腈溶液中通入氧气 30 min, 进行激光闪光光解实验, 以观察氧气对反应机理的影响.

2 结果与讨论

2.1 N₂ 饱和条件下 C₁₂H₁₀O-HNO₂ 体系瞬态吸收谱

N₂ 饱和条件下激光闪光光解后于不同时刻记录到

的瞬态吸收光谱和 290, 330 nm 处吸光度随时间变化曲线如图 1 所示. 从图 1 可以明显看出, 在 0.14~2.2 μs 时间范围内, 290~360 nm 处有一个较强的吸收带, 吸收峰位于 330 nm. 保持其它条件不变, 向样品中加入 0.2 mol/L 乙醇进行激光闪光光解, 290~360 nm 波长范围的吸收均有明显的下降. 乙醇是一种良好的 OH·清除剂^[9], 因此可以初步判断该区间的吸收很可能是由 OH·引起的.

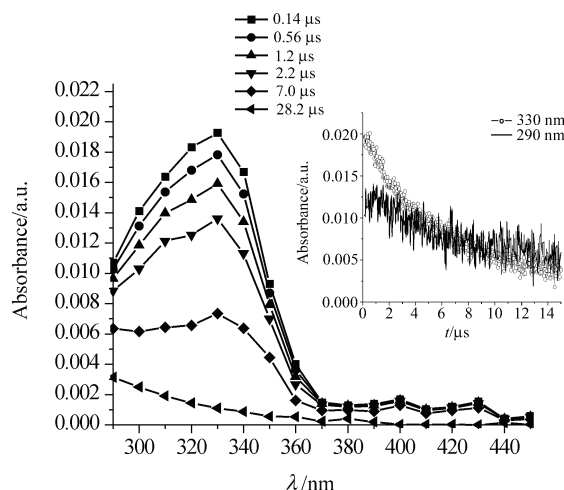
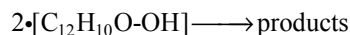
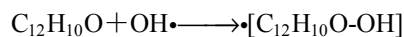
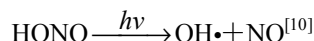


图 1 N₂ 条件下 C₁₂H₁₀O-HNO₂ 体系的瞬态光谱
Figure 1 Transient absorption spectra with N₂ saturated solution of mixed diphenyl ether and nitrous acid

由紫外可见光谱可知, 二苯醚本身不吸收 355 nm 紫外光, 因而不会被激发或直接光解, 而亚硝酸吸收 355 nm 紫外光光解产生的 OH·可能与二苯醚发生如下反应:



进一步分析图 1 中不同波长吸光度变化曲线可以发现: 虽然 290~360 nm 范围内各波长吸光度随时间而下降, 但下降的趋势并不相同. 比较图 1 插图中 290 和 330 nm 处吸光度动力学曲线可以看出, 290 nm 处吸光度值随时间下降得较为缓慢. 如用一级反应动力学模式对 290 和 330 nm 处动力学曲线进行拟合, 得到衰减的速率常数分别为 $k_{290} = (1.6 \pm 0.14) \times 10^5 \text{ s}^{-1}$, $k_{330} = (1.9 \pm 0.04) \times 10^5 \text{ s}^{-1}$, 在 330 nm 处吸收衰减的速率常数较 290 nm 处大. 但随时间增加两个波长的吸光度值均未降至零, 推测反应过程中生成物质在 290 和 330 nm 处均有吸收.

考察 350, 360 nm 处瞬态吸收信号的衰减, 采用一级反应动力学模式拟合得到两处吸收信号的衰减速率常数基本一致, $k_{\text{衰减}} = (1.86 \pm 0.14) \times 10^5 \text{ s}^{-1}$, 且在 28.2 μs 时, 350, 360 nm 处吸光度接近零, 因此可以认为这两个波长只有 $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O-OH}$ 加合物的衰减. 而 290~340 nm 范围内既包含 $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O-OH}$ 加合物的吸收信号, 又包含某个生成物种的吸收信号. 以 290 nm 处为例, 采用双指数拟合吸收动力学曲线, 锁定 $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O-OH}$ 加合物衰减速率常数 $k_{\text{衰减}} = (1.86 \pm 0.14) \times 10^5 \text{ s}^{-1}$, 得到生成速率常数 $k_{\text{生成}} = (1.86 \pm 0.06) \times 10^5 \text{ s}^{-1}$, 其生成速率常数与 $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O-OH}$ 加合物衰减速率常数吻合, 说明该物种的生成是由 $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O-OH}$ 加合物衰减引起的(见图 2). 同样方法采用双指数拟合 300~340 nm 范围内某种物质的生成速率常数, 其生成速率常数均与 $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O-OH}$ 加合物衰减速率常数相同. 由此可以推断在 290~340 nm 物种的生成是由 $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O-OH}$ 加合物衰减引起的. 根据 2.3 节 N_2 条件下产物分析可知, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O-OH}$ 加合物的衰减包含 4 个通道, 生成苯酚、2-羟基二苯醚和 4-羟基二苯醚三种物质, 而苯酚在 290 nm 之后没有吸收, 认为本实验 290~360 nm 范围生成的产物是 2-羟基二苯醚和 4-羟基二苯醚的混合物.

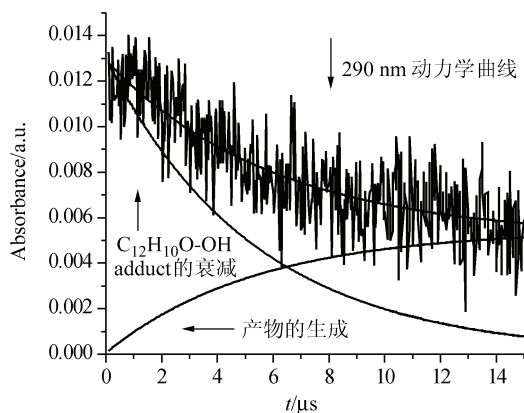


图 2 N_2 条件下拟合 290 nm 处瞬态物种衰减与生成

Figure 2 Fit of decay and build-up of transient species with N_2 saturated at 290 nm

2.2 O_2 饱和条件下 $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O-HNO}_2$ 体系的瞬态吸收光谱

O_2 饱和条件下, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O-HNO}_2$ 体系的瞬态吸收谱和 330 nm 处吸收动力学曲线如图 3 所示. 与 N_2 饱和条件下的瞬态吸收光谱相比, O_2 条件下 290~360 nm 区间的吸收均有所下降.

由 330 nm 处吸光度随时间变化的曲线(图 3 插图)可知, 该波长处的吸光值存在一个快衰减过程和一个慢

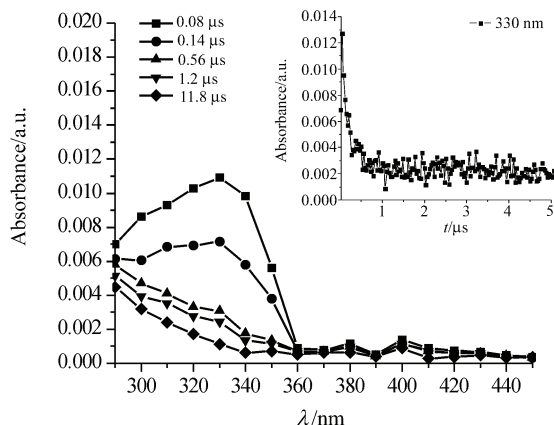
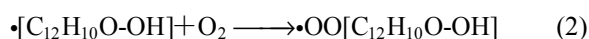
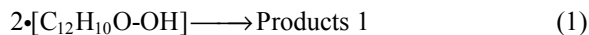


图 3 O_2 条件下 $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O-HNO}_2$ 体系的瞬态光谱

Figure 3 Transient absorption spectra with O_2 saturated solution of mixed diphenyl ether and nitrous acid

衰减过程. 比较 N_2 条件下该波长的动力学曲线, O_2 条件下快衰减应为 $\text{OH}\cdot$ 与二苯醚作用产生的 $\cdot[\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O-OH}]$ 的衰减, 只是由于 O_2 的存在使 $\cdot[\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O-OH}]$ 的衰减加快了. 而 $\cdot[\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O-OH}]$ 并未衰减至零, 还存在一个慢衰减过程, 推测可能是 $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O-OH}$ 加合物与氧气作用生成的过氧自由基又产生了二次衰减.

进一步分析这两个过程, 快衰减过程中 $\cdot[\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O-OH}]$ 的衰减不仅包括和氧气作用的过氧自由基的衰减, 还包含有 $\cdot[\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O-OH}]$ 自身的衰减, 这个过程包括以下两个反应:



(1) 式反应的速率 $r_1 = -d[\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O-OH}]/dt = k_1 \text{衰减} \cdot [\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O-OH}]$, (2) 式反应的速率 $r_2 = -dc_{[\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O-OH}]} / dt = k_2 \text{衰减} \{c_{[\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O-OH}]} \} [\text{O}_2]$, 由于 O_2 的浓度较 $\cdot[\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O-OH}]$ 的大, 该反应可以看成是准一级反应. 那么 O_2 条件下 $\cdot[\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O-OH}]$ 衰减的速率常数 $k_{\text{总}} = k_1 \text{衰减} + k_2 \text{衰减}$. 有关 $\cdot[\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O-OH}]$ 自身衰减的产物 Products 1 在前文中已经介绍了, $\cdot[\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O-OH}]$ 与 O_2 反应的产物虽然未见报道, 但是 Roder 等^[11]发现 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{-OH}$ 和 $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{-OH}$ 加合物在有氧条件下分别形成 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{-OHO}_2$ 和 $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{-OHO}_2$. 推测本实验 O_2 条件下 $\text{C}_6\text{H}_5\text{-OH}$ 加合物和 O_2 作用生成 $\cdot\text{OO}[\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O-OH}]$. 为了验证上述推测, 进一步分析 290~360 nm 范围 0~1.5 μs 吸光度随时间变化的快衰减过程. 同样采用一级反应动力学模式对 350 和 360 nm 处的动力学曲线进行拟合, 得到两个波长衰减速率常数一致, $k_{\text{衰减}} = (6.6 \pm 0.4) \times 10^6 \text{ s}^{-1}$, 可见 350, 360 nm 处只有

C_6H_5-OH 加合物的衰减过程. O_2 条件下 $\bullet[C_{12}H_{10}O-OH]$ 的衰减速率常数 $k_{\text{总}}$ 是和氧气作用生成 $\bullet[C_{12}H_{10}O-OH]$ 的衰减常数 k_2 衰减与 $\bullet[C_{12}H_{10}O-OH]$ 自身的衰减常数 k_1 衰减之和, $\bullet[C_{12}H_{10}O-OH]$ 自身的衰减速率常数约为 O_2 条件下 $\bullet[C_{12}H_{10}O-OH]$ 衰减速率常数的 1/20, 可以忽略不计. 那么 O_2 条件下快衰减过程就只有 $\bullet[C_{12}H_{10}O-OH]$ 和 O_2 的反应. 以 310 nm 为例, 锁定衰减速率常数采用双指数拟合该波长动力学曲线, 得到生成速率常数 $k_{\text{生成}} = (7.1 \pm 0.7) \times 10^6 \text{ s}^{-1}$, 图 4 为 310 nm (a) 和 290 nm (b) 拟合的衰减与生成曲线. 同样, 拟合 290~340 nm 范围其他波长的动力学曲线, 生成的速率常数与 290, 310 nm 基本一致. 说明 O_2 条件下 $\bullet[C_{12}H_{10}O-OH]$ 和 O_2 作用生成的 $\bullet[C_{12}H_{10}O-OH]$ 在 290~340 nm 有吸收. 而慢衰减过程则是 $\bullet[C_{12}H_{10}O-OH]$ 的衰减.

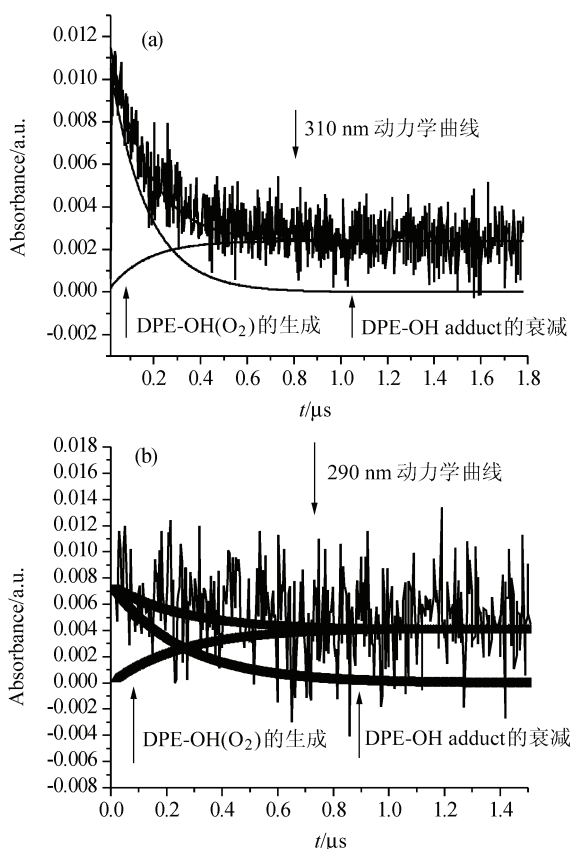


图 4 O_2 条件下 310 (a) 和 290 nm (b) 处拟合的衰减与生成曲线
Figure 4 Fit of decay and build-up, respectively trends with O_2 saturated at 310 (a) and 290 nm (b)

2.3 产物分析

如 2.1 节所述的 N_2 条件下溶液配制方法配制 $C_{12}H_{10}O-HNO_2-ACN-H_2O$ 溶液 100 mL, 按文献操作^[12], 355 nm 脉冲激光照射样品池 10 s, 收集光照后的溶液, 去除亚硝酸等无机物, 以二氯甲烷萃取得到有机相, 进行 GC-MS 分析, 结果如图 5 所示. 从图中可见 5 个明显

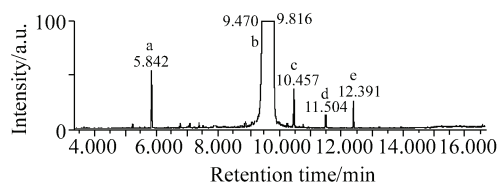
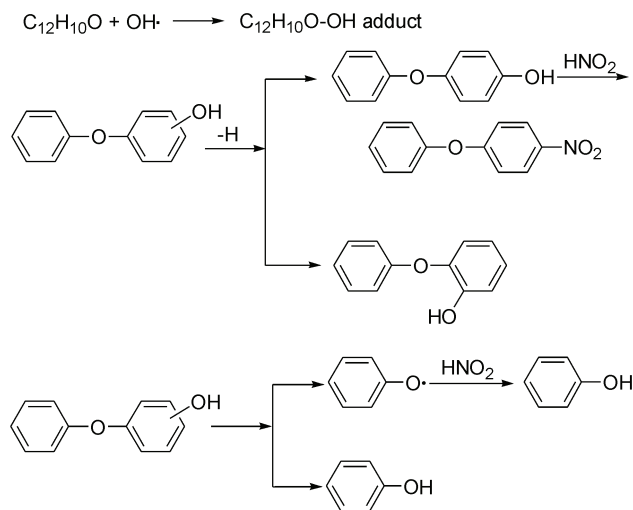


图 5 二苯醚- HNO_2 混合溶液的二氯甲烷萃取液色谱图
a—苯酚; b—二苯醚; c—2-羟基二苯醚; d—4-羟基二苯醚; e—4-硝基二苯醚
Figure 5 Gas chromatogram of the solution extracts with CH_2Cl_2 of mixed solution of phenol and nitrous acid
a—phenol; b—diphenyl ether; c—*o*-hydroxydiphenyl ether; d—*p*-hydroxydiphenyl ether; e—*p*-nitrodiphenyl ether

的色谱峰. 定性的质谱检测表明这 5 个色谱峰所对应的物质依次为苯酚、二苯醚、2-羟基二苯醚、4-羟基二苯醚、4-硝基二苯醚. 推测产物中苯酚可能是由醚键断裂而来, 2-羟基二苯醚、4-羟基二苯醚是由 $C_{12}H_{10}O-OH$ 脱氢而来, 4-羟基二苯醚进一步与 HNO_2 作用生成 4-硝基二苯醚.

综上所述, 推测二苯醚与亚硝酸在乙腈、水的混合溶液中的反应途径如下:



3 结论

利用激光闪光光解(355 nm)技术进行了有氧、无氧条件下二苯醚与亚硝酸在液相中紫外光解反应研究. 为太阳光照下二苯醚衍生物在水体中的转化、归宿提供重要的信息. 研究表明, HNO_2 在 355 nm 紫外光的照射下产生的 OH 自由基和二苯醚反应生成 $C_{12}H_{10}O-OH$, N_2 条件下衰减速率常数为 $(1.86 \pm 0.14) \times 10^5 \text{ s}^{-1}$, 在有氧条件下, $C_{12}H_{10}O-OH$ 衰减的速率常数为 $(6.6 \pm 0.4) \times 10^6 \text{ s}^{-1}$. 采用 GC-MS 对 N_2 条件下的产物进行分析, 得到苯酚、羟基二苯醚、硝基二苯醚等产物.

References

- 1 Vulliet, E.; Emmelin, C.; Scrano, L.; Bufo, S. A.; Chovelon, J. M.; Meallier, P.; Grenier-Loustalot, M. F. *J. Agric. Food Chem.* **2001**, *49*, 4795.
 - 2 Hyotylainen, T.; Hartonen, K. *Trends Anal. Chem.* **2002**, *21*, 13.
 - 3 Pijnenburg, A. M. C. M.; Everts, J. W.; deBoer, J.; Boon, J. P. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* **1995**, *141*, 1.
 - 4 Hardell, L.; Bavel, B.; Lindstrom, G.; Eriksson, M.; Carlberg, M. *Int. J. Androl.* **2006**, *29*, 228.
 - 5 Nickerson, K. *J. Midwifery Women's Health* **2006**, *51*, 26.
 - 6 Luo, Z.-J.; Jin, M.-G. *Hydrogeol. Eng. Geol.* **2002**, *29*(4), 65 (in Chinese).
 - 7 Ou, Y.-B.; Dong, W.-B.; Hou, H.-Q. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *402*(4-6), 306.
 - 8 Ou, Y.-B.; Fang, H.-J.; Dong, W.-B.; Hou, H.-Q. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2006**, *181*(2-3), 348.
 - 9 Buxton, G. V.; Greenstock, C. L.; Helman, W. P.; Ross, A. B. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1988**, *17*, 513.
 - 10 Treinin, A.; Hayon, E. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 821.
 - 11 Roder, M.; Wojnarovits, L.; Foldiak, G. *Radiat. Phys. Chem.* **1990**, *36*(2), 175.
 - 12 Dong, W.-B.; Zhu, C.-Z.; Fang, H.-J. *Acta Chim. Sinica* **2005**, *63*(23), 2147 (in Chinese).
- (董文博, 朱承驻, 房豪杰, 化学学报, **2005**, *63*(23), 2147.)

(A0609183 PAN, B. F.; LING, J.)