

• 研究论文 •

## 乙腈溶液中 NO<sub>3</sub> 自由基与联苯的反应机理

董文博 朱承驻 房豪杰 欧阳彬 张仁熙 侯惠奇\*

(复旦大学环境科学研究所 上海 200433)

**摘要** 以硝酸铈铵乙腈溶液激光闪光光解产生的 NO<sub>3</sub> 自由基在无氧条件下与联苯作用, 采用瞬态光谱技术和 GC-MS 技术分别对反应过程中产生的中间瞬态产物以及反应的最终产物进行了分析, 对反应历程作了明确推断. 研究表明, NO<sub>3</sub> 自由基首先从联苯的苯环上夺取电子形成电荷转移复合物, 二级反应速率常数为  $8.24 \times 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ; 进而通过消除反应在苯环上定位形成邻-硝基联苯和对-硝基联苯, 电荷转移复合物衰减表现的一级反应速率常数为  $2.30 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ .

**关键词** 激光闪光光解; 瞬态吸收光谱; 联苯; NO<sub>3</sub> 自由基; 电荷转移复合物

## Reaction Mechanism of the Nitrate Radical with Biphenyl in Acetonitrile

DONG, Wen-Bo ZHU, Cheng-Zhu FANG, Hao-Jie OUYANG, Bin  
ZHANG, Ren-Xi HOU, Hui-Qi\*

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

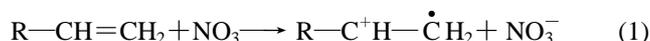
**Abstract** NO<sub>3</sub> radical produced in the laser flash photolysis of cerium ammonium nitrate was applied to attack biphenyl in oxygen-free acetonitrile solution. The transient intermediates were identified with the nanosecond transient spectroscopic analysis and the final products were detected by GC-MS technique. A reasonable mechanism of the reaction was proposed. With a second-order rate constant of  $8.24 \times 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , NO<sub>3</sub> radical withdrew an electron from the biphenyl molecule to produce a charge-transfer (C-T) complex, which was sequentially transformed to *o*- or *p*-nitrobiphenyl by elimination of a hydroxyl radical. The total first-order decay rate constant of the C-T complex was determined to be  $2.30 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ .

**Keywords** laser flash photolysis; transient absorbance spectrum; biphenyl; NO<sub>3</sub> radical; charge-transfer complex

与 OH 自由基一样, NO<sub>3</sub> 也是大气中一种活性很强的自由基. 所不同的是, 白天大气中 OH 自由基的浓度往往高于夜间的浓度, 而 NO<sub>3</sub> 自由基则是夜间大气的主要活性自由基<sup>[1~4]</sup>, 这是因为 NO<sub>3</sub> 在光照下易分解转化为 NO<sub>2</sub> 与 O 原子. 有证据表明, 夜间大气中 NO<sub>3</sub> 除了能与 NO<sub>2</sub> 结合形成 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 外, 与气相中有机化合物的作用也是其主要的消除途径.

NO<sub>3</sub> 自由基与有机化合物的反应途径大体上包括氢抽提、自由基加成和电子转移形成离子等, 而这些机制

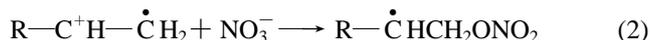
均与 NO<sub>3</sub> 较强的得电子能力相关. 其中, NO<sub>3</sub> 可与许多醇、醛、醚等有机化合物发生氢抽提反应<sup>[5~10]</sup>. 其中, 除了异丙醇的氢抽提过程可能发生在羟基上外, 其他醇类被 NO<sub>3</sub> 抽提的首先是与碳原子相连的氢原子. 不饱和烯烃主要通过加成反应与 NO<sub>3</sub> 自由基作用<sup>[8,10~12]</sup>. Baciocchi 等<sup>[11]</sup>认为, NO<sub>3</sub> 的双键加成反应之前首先发生了电子转移(Eq. 1, 2)<sup>[11]</sup>.



\* E-mail: wbdong@fudan.edu.cn

Received February 5, 2005; revised April 22, 2005; accepted September 5, 2005.

国家自然科学基金(No. 20377009)资助项目.



芳香族化合物与  $\text{NO}_3$  的反应就显得更为复杂和多种多样. 某些芳香醚、芳香硫醚或卤代苯易被  $\text{NO}_3$  夺取电子而形成阳离子<sup>[10,12~14]</sup>;  $\text{NO}_3$  与各种氧化势不同的烷基苯反应时, 或夺取苯环上的电子使之形成阳离子, 或抽提  $\alpha$ -氢原子形成苄基自由基<sup>[8,10,14,15]</sup>; 苯以及硝基、腈基、乙酰基取代的苯系衍生物与  $\text{NO}_3$  的作用则以加成反应为主<sup>[8,10]</sup>. 这些研究结果表明苯环上的取代基团对芳香族化合物与  $\text{NO}_3$  作用机理有显著影响, 然而, 至今为止, 关于联苯与  $\text{NO}_3$  自由基的反应途径尚未见报道, 两个苯环之间的共轭作用将如何影响联苯与  $\text{NO}_3$  自由基的作用仍不得而知.

联苯作为多氯联苯的母体, 是大气中一种重要的有机污染物. 本文用硝酸铯铵乙腈溶液激光闪光光解产生的  $\text{NO}_3$  自由基与联苯反应, 研究它与  $\text{NO}_3$  这种重要自由基的作用机理, 不仅有助于深刻理解苯环的共轭作用对苯环与  $\text{NO}_3$  之间的电荷转移反应的影响, 也为研究联苯乃至多氯联苯等有机污染物在大气中发生的化学变化提供了重要的参照数据.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

硝酸铯铵(分析纯, 上海化学试剂公司); 联苯(含量 99%, 英国 Lancaster 公司); 乙腈(HPLC 淋洗剂, 含量  $\geq 99.8\%$ , 上海凌峰化学试剂有限公司); 富马腈(含量 98%, 美国 ACROS 公司); 高纯氮(含量  $\geq 99.999\%$ , 上海比欧西气体工业有限公司). 所有试剂使用前均未经处理.

### 1.2 仪器

激光闪光光解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(如图 1 所示). 用作激发光源的 355 nm 激光光斑直径(即有效分析光程)为 0.7 cm, 单脉冲能量用热电探头激光能量计(PE25BB-SH-V2, Ophir Optonics 公司)测量. 探测光源为脉冲加亮氙灯(XBO 150W/CR-OFR, 德国 OSRAM 公司). 滤光片(JB450, 上海有色光学玻璃厂)可使波长  $\leq 440$  nm 的光无透过. 其余未注明部件均如文献[17]所述. 英国 Applied Photophysics 公司提供了仪器控制软件和 Pro-Kinetics 光谱动力学数据处理软件(简称 Pro-K 软件)并组装全套装置.

采用 S-3100 紫外-可见光谱分析仪(韩国 Schinco 公

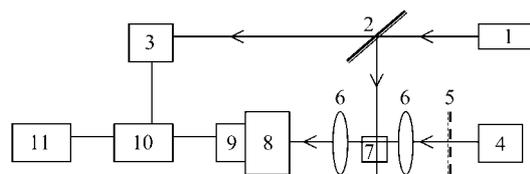


图 1 激光闪光光解装置示意图

1, 激光器; 2, 分束转向组件; 3, 光谱仪控制单元; 4, 氙灯; 5, 滤光片; 6, 准直透镜; 7, 样品池; 8, 单色仪; 9, 光电倍增管; 10, 储存示波器; 11, 计算机

Figure 1 A sketch of the laser flash photolysis apparatus

1, laser; 2, laser beam steering assembly; 3, spectrometer control unit; 4, xenon lamp; 5, cutter-off; 6, lens; 7, sample cell; 8, monochromator; 9, photomultiplier; 10, digital oscilloscope; 11, computer

司)测定样品紫外可见吸收光谱. 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.

### 1.3 瞬态吸收光谱分析

将新鲜配置的  $1.5 \times 10^{-4}$  mol/L 硝酸铯铵乙腈溶液转移至石英样品池中, 通氮驱氧后用封口膜密封进行激光闪光光解实验(激光能量  $10 \text{ mJ} \cdot \text{pulse}^{-1}$ ), 采用 R928 型 5-stage 光电倍增管检测光强信号, 以激光照射前溶液吸收作参比, 记录从激光闪光瞬间开始不同波长(280~940 nm, 间隔 10 nm)吸光度随时间变化的动力学曲线, 从而也获得不同时刻的瞬态吸收光谱, 在不同条件下可选择是否采用滤光片探测瞬态吸收. 为考察联苯存在下溶液的瞬态反应, 在上述实验溶液中添加  $1.0 \times 10^{-4}$  mol/L 的联苯, 在相同条件下进行激光闪光光解实验, 可以获得各相应波长下吸收信号随时间的变化与不同时刻的瞬态吸收光谱.

以上实验中, 每次闪光之后均更换样品池中的溶液, 以保证实验结果的重复性不受光解反应的影响.

### 1.4 发光信号检测

当上述实验装置用于考察反应体系中物质吸收激光被激发后的发光的现象时, 可将探测光源关闭, 并采用 1P28 型 9-stage 光电倍增管检测激光引发的发光信号.

### 1.5 产物分析

将新鲜配置的含有  $1.5 \times 10^{-4}$  mol/L 硝酸铯铵和  $1.0 \times 10^{-4}$  mol/L 联苯的乙腈溶液 120 mL, 分 40 次转移至石英样品池中通氮除氧后用封口膜密封, 每 3 mL 溶液用闪光频率为  $10 \text{ pulse} \cdot \text{s}^{-1}$ , 能量为  $10 \text{ mJ} \cdot \text{pulse}^{-1}$  的 355 nm 脉冲激光照射 5 s. 为尽量减少反应产物或中间产物的光解, 激光照射时不断移动样品池, 以使 50 个脉冲激光的光斑尽可能较为均匀地落在溶液的不同位置.

收集光照后的溶液并用旋转蒸发仪去除乙腈, 加 10 mL 三次重蒸水溶解剩余的硝酸铯铵及其它无机物,

并用 30 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 分 3 次萃取有机物. 最后将有机相合并, 用 GC-MS 进行产物分析.

## 2 结果与讨论

### 2.1 硝酸铈铵乙腈溶液的激光闪光光解与 NO<sub>3</sub> 自由基的产生

用 10 mJ·pulse<sup>-1</sup> 的 355 nm 脉冲激光照射 1.5 × 10<sup>-4</sup> mol/L 硝酸铈铵乙腈溶液, 激光闪光后 1.2 μs 时的瞬态吸收光谱如图 2 曲线 a 所示. 其中, 270~460 nm 区间为很强的负吸收带, 该负吸收带几乎完全与硝酸铈铵紫外吸收带(图 2 插图所示)对应, 这表明硝酸铈铵发生光解导致浓度降低, 而且光解产物的吸收对此波长范围光谱的影响较小. 与此同时, 在 450~700 nm 处有一个吸收带, 吸收峰分别位于 590, 630 和 670 nm, 与文献<sup>[15]</sup>报道的 NO<sub>3</sub> 自由基振动吸收带相比, 除了强度略有差异外吸收峰位置基本相近. 前人已将 NO<sub>3</sub> 的产生归结为硝酸铈铵的光解<sup>[6,8,10~12,15]</sup>:

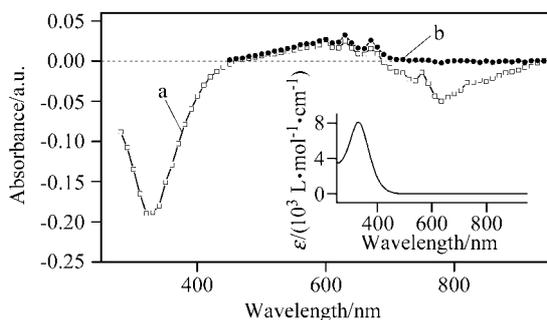
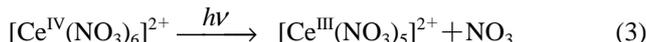


图 2 硝酸铈铵激光闪光光解瞬态吸收光谱

曲线 a: 未加滤光片, 激光闪光后 1.2 μs; 曲线 b: 加滤光片, 激光闪光后 1.2 μs. 插图: 硝酸铈铵紫外-可见吸收光谱

**Figure 2** Transient absorption spectra of laser flash photolysis of cerium ammonium nitrate in acetonitrile

Curve a: without cutter-off, 1.2 μs after flash; Curve b: with cutter-off, 1.2 μs after flash. Inset: UV-visible spectrum of cerium ammonium nitrate in acetonitrile

330 nm 处的吸光度动力学曲线(图 3 曲线 a)显示, 激光闪光瞬间 330 nm 处的吸光度骤降了 0.188, 根据硝酸铈铵在 330 nm 处的消光系数(8.03 × 10<sup>3</sup> L·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>)以及 Ce<sup>III</sup>(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub><sup>2+</sup> 在 330 nm 处的消光系数(约 7.0 × 10<sup>2</sup> L·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>)<sup>[15]</sup>, 可推算出激光闪光瞬间溶液反应区内硝酸铈铵浓度下降了 3.66 × 10<sup>-5</sup> mol/L, 这也是光照产生的 NO<sub>3</sub> 的初始浓度.

值得注意的是, 图 2 曲线 a 在 700~940 nm 处也有一个负吸收带, 这一点在以往的文献中均未提及. 由于

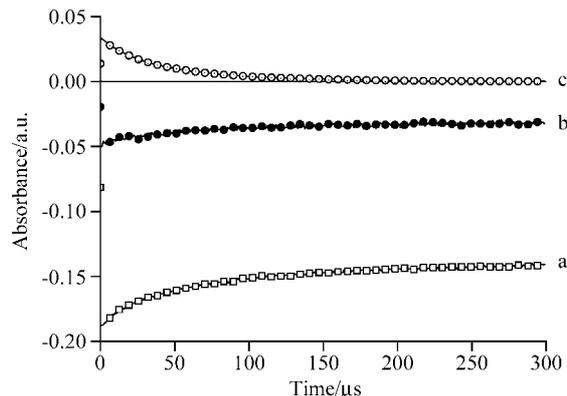


图 3 硝酸铈铵激光闪光光解的动力学曲线

曲线 a: 330 nm, 不用滤光片; 曲线 b: 780 nm, 不用滤光片; 曲线 c: 630 nm, 采用滤光片

**Figure 3** Kinetic trends of transient absorbance at some wavelengths

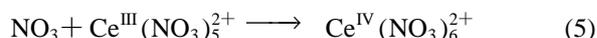
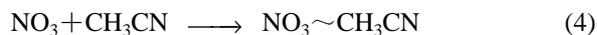
Curve a: 330 nm, without cutter-off; Curve b: 780 nm, without cutter-off; curve c: 630 nm, with cutter-off

图 2 插图的紫外可见光谱很清楚地显示硝酸铈铵对该波长范围的光无吸收, 故该负吸收带并非由于硝酸铈铵浓度下降所致. 据此可以推断, 该负吸收带意味着光解过程中产生的激发态物种的发光作用. 在溶液中通氧或添加三线态淬灭剂富马腈后进行实验, 均没有观测到该负吸收信号的减弱或衰减速率的加快, 从而初步排除了由激发三线态发光的可能性. 而如图 3 曲线 b 所示, 780 nm 处信号与该负吸收带其他波长的信号一样, 寿命远远高于激发单线态的寿命(通常为纳秒级). 关闭探测光快门进行的发光信号检测表明, 355 nm 激光照射硝酸铈铵溶液后, 在 500~940 nm 范围内均有明显的发光现象, 且发光信号寿命小于 40 ns, 符合荧光信号特征. 因此可以断定, 该波长范围发光信号缓慢衰减的真正原因, 是检测光源持续地激发硝酸铈铵光解产物 Ce<sup>III</sup>(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub><sup>2+</sup> 不断产生激发单线态而发出持续的荧光.

采用 JB450 滤光片滤除检测光源中波长 ≤ 440 nm 的光进行实验, 重新获得 450~940 nm 范围的瞬态吸收光谱, 此时 700~940 nm 范围内的负吸收带消失. 补偿 450~480 nm 因硝酸铈铵减少导致的吸光度下降便可得到吸收峰位置和相对吸收强度均与文献报道的 NO<sub>3</sub> 吸收光谱<sup>[15]</sup>相吻合的瞬态光谱(图 2 曲线 b), 且 NO<sub>3</sub> 大约在 150 μs 时完全耗尽(图 3 曲线 c). 按照硝酸铈铵与 NO<sub>3</sub> 自由基计量关系(式 3)可推算 NO<sub>3</sub> 自由基最大吸收波长 630 nm 处的消光系数 ε = 1.29 × 10<sup>3</sup> L·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>, 这一结果与 Katsumura 等和 Giacco 等获得的 NO<sub>3</sub> 消光系数数值(分别为 1.30 × 10<sup>3</sup> L·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup> 和 1.35 × 10<sup>3</sup> L·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>)非常接近<sup>[9,15]</sup>.

综上所述, 图 3 曲线 a 和 c 所示的 330 和 630 nm 处

吸光度动力学曲线分别代表了硝酸铈铵的再生过程和光照产生的  $\text{NO}_3$  自由基的衰减过程.  $\text{NO}_3$  自由基的消耗主要包括  $\text{NO}_3$  与乙腈的反应以及  $\text{NO}_3$  自由基与  $\text{Ce}^{\text{III}}(\text{NO}_3)_5^{2+}$  复合的过程.



在以乙腈为溶剂的反应体系中, 反应(4)可按表观一级反应进行处理. 采用 Pro-K 软件对图 2 的两条动力学曲线进行拟合, 可获得上述反应的速率常数:  $k_4 = (7.13 \pm 0.05) \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_5 = (6.91 \pm 0.04) \times 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . 由于  $\text{Ce}^{\text{III}}(\text{NO}_3)_5^{2+}$  初始浓度仅为  $3.66 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ , 所以初始时刻通过反应(4)与反应(5)消耗  $\text{NO}_3$  的速率之比为  $k_4/(k_5 \cdot [\text{Ce}^{\text{III}}(\text{NO}_3)_5^{2+}]) = 0.28$ , 而且随着  $\text{Ce}^{\text{III}}(\text{NO}_3)_5^{2+}$  的减少, 该比值还会增大. 也就是说, 反应(4)对  $\text{NO}_3$  自由基的消耗有着显著贡献. 从图 3 曲线 a 所示的 330 nm 处负吸收值的变化不难看出, 硝酸铈铵的量最终并没有恢复到光照以前的水平.

## 2.2 联苯-硝酸铈铵乙腈溶液的激光闪光瞬态光谱

在上述溶液中加入  $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  联苯, 在相同条件下进行激光闪光光解实验. 根据前面的结论, 测定 450~940 nm 范围瞬态吸收时采用滤光片滤除探测光中引发光解产物发光的成分, 而测定 280~440 nm 波长范围瞬态吸收时则不采用滤光片, 从而获得不同时刻的瞬态光谱(图 4 曲线 a~d 所示). 从曲线 a 可以看出, 初始时刻 450~700 nm 范围光谱具有明显的  $\text{NO}_3$  吸收光谱特征; 而曲线 c 显示, 大约 6  $\mu\text{s}$  之后  $\text{NO}_3$  几乎完全耗尽, 这一寿命不及无联苯体系中的 5%, 这说明  $\text{NO}_3$  与联苯的作用过程远比与其他物质的反应快, 因此可以认为该体系中硝酸铈铵的恢复会比无联苯体系中更加缓慢. 根据这一点, 可以利用无联苯体系 280~450 nm 波长范围的初始吸收值对含联苯体系的瞬态光谱进行校正, 以补偿硝酸铈铵浓度下降和  $\text{Ce}^{\text{III}}(\text{NO}_3)_5^{2+}$  生成对光谱的影响. 校正后的瞬态吸收光谱如图 5 所示.

从图 5 显而易见反应中间物种的生成与衰减过程以及最终产物的生成过程. 其中, 280~340 nm 和 410~440 nm 波长范围内瞬态物种吸光度大都随时间而增强, 直至最后达到最大值并趋于稳定, 这似乎代表了反应终产物的浓度变化, 而叠加在 380 nm 处的吸收峰则有强度先增强后减弱的现象, 具有中间产物浓度变化的显著特征. 从 450~850 nm 范围的瞬态动力学光谱可以看出,  $\text{NO}_3$  耗尽(6  $\mu\text{s}$ )后, 几乎只有 550~800 nm 范围有明显的吸收, 吸收峰位于 670 nm, 并同样具有中间产物吸收的变化特征.

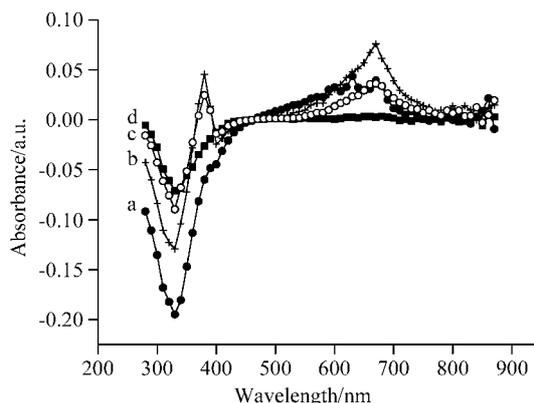


图 4 联苯存在下硝酸铈铵/乙腈溶液的激光闪光光解瞬态光谱  
曲线 a: 激光闪光后 0.1  $\mu\text{s}$ ; 曲线 b: 激光闪光后 2.0  $\mu\text{s}$ ; 曲线 c: 激光闪光后 6.0  $\mu\text{s}$ ; 曲线 d: 激光闪光后 30.0  $\mu\text{s}$

Figure 4 Transient absorption spectra of laser flash photolysis of CAN in acetonitrile with presence of biphenyl

Curve a: 0.1  $\mu\text{s}$  after flash; curve b: 2.0  $\mu\text{s}$  after flash; curve c: 6.0  $\mu\text{s}$  after flash; curve d: 30.0  $\mu\text{s}$  after flash

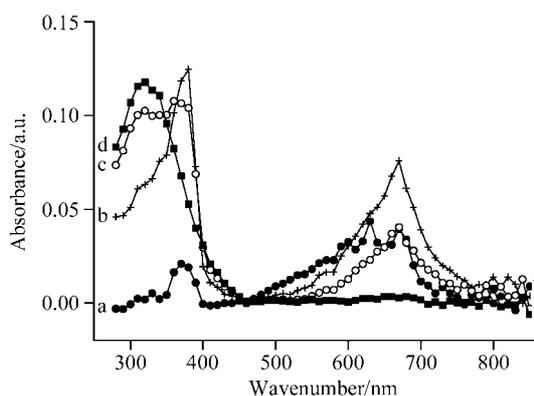


图 5 联苯与  $\text{NO}_3$  反应产物的动力学瞬态光谱

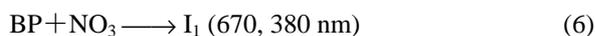
曲线 a: 激光闪光后 0.1  $\mu\text{s}$ ; 曲线 b: 激光闪光后 2.0  $\mu\text{s}$ ; 曲线 c: 激光闪光后 6.0  $\mu\text{s}$ ; 曲线 d: 激光闪光后 30.0  $\mu\text{s}$

Figure 5 Kinetic spectra of transient products of the reaction between biphenyl and  $\text{NO}_3$

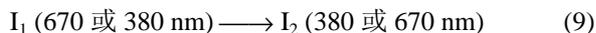
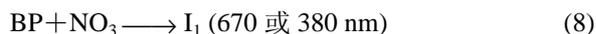
Curve a: 0.1  $\mu\text{s}$  after flash; curve b: 2.0  $\mu\text{s}$  after flash; curve c: 6.0  $\mu\text{s}$  after flash; curve d: 30.0  $\mu\text{s}$  after flash

理论上, 可以采用 450~540 nm 范围吸光度的变化趋势表征  $\text{NO}_3$  自由基的衰减, 并利用前面获得的  $\text{NO}_3$  自由基吸收光谱从 450~850 nm 范围光谱中扣除  $\text{NO}_3$  的吸收从而获得中间产物的吸收光谱. 但由于两个吸收峰相互之间有较大程度的重叠, 且 450~540 nm 范围吸光度处在较低水平, 这样的处理势必引进较大误差. 为了对各吸收峰进行准确归属, 本文假定了多种可能的机理, 其中包括以下几种具有代表性的机理:

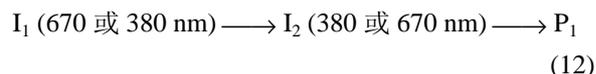
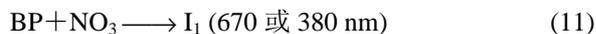
机理(1):



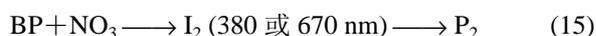
机理(2):



机理(3):



机理(4):



式中, I<sub>1</sub> 代表在相应波长(标注于括号内)有吸收的中间产物, P<sub>1</sub> 代表终产物. 采用 Pro-K 软件进行动力学拟合后发现, 机理(1)是唯一能够与数据相吻合的模式, 而且得到如图 6 所示的各物种吸收光谱. 其中, 曲线 a 所示的 NO<sub>3</sub> 自由基的吸收光谱与本文前面获得的数据一致. 曲线 b 所代表的瞬态物种在 380 和 670 nm 处各有一个吸收峰, 经比对, 无论从这两个吸收峰的位置或相对强度来看, 均与 Sehested 和 Hart<sup>[17]</sup> 获得的水相中联苯阳离子的光谱很相似. 具有较强夺电子能力的 NO<sub>3</sub> 自由基与含有共轭大π键的联苯分子发生如下的电子转移过程并不

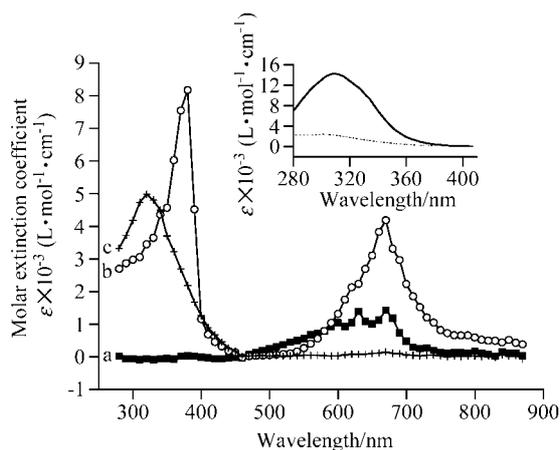


图 6 联苯-硝酸铈铵-乙腈体系激光闪光光解所形成物种的吸收光谱

曲线 a: NO<sub>3</sub>; 曲线 b: 中间产物; 曲线 c: 终产物. 插图: 对硝基联苯(实线)和邻硝基联苯(虚线)的紫外吸收光谱

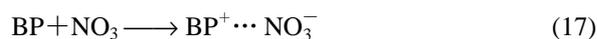
Figure 6 Absorption spectra of various species produced in BP-CAN-acetonitrile solution

Curve a: NO<sub>3</sub>; curve b: intermediate (s); curve c: final product (s). Inset: UV-vis spectra of *p*-nitrobiphenyl (solid) and *o*-nitrobiphenyl (dash)

难理解:



同时, 我们注意到, 两个吸收峰处的消光系数均约为文献值的一半, 而 280~350 nm 范围的吸收强度却大大高于文献值. 根据这些差异, 我们认为: 在本文的非水溶剂条件下, 联苯阳离子并不以游离形式存在, 而是以电荷转移复合物的形式存在, 也就是说, 发生上述电子转移后形成的阳离子仍然靠静电作用相互吸引而形成一种兼具离子与加合物特征的一种瞬态粒子.



拟合结果显示, 该二级反应的速率常数为  $k_{17} = (8.24 \pm 0.03) \times 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ; 该反应生成的瞬态产物以表观一级反应衰减, 速率常数为  $(2.30 \pm 0.01) \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ . 为了证实以上结论并进一步了解随后发生的转化过程, 本文还对反应的最终产物进行了分析.

### 2.3 NO<sub>3</sub> 与联苯反应终产物分析

联苯-硝酸铈铵-乙腈溶液用 355 nm 激光照射 5 s 后, 去除硝酸铈铵等无机物, 以二氯甲烷萃取得到有机相, 进行 GC-MS 分析, 获得的色谱图如图 7 所示. 其中可见三个明显的色谱峰, 保留时间分别为 10.86, 13.53 和 14.74 min. 定性的质谱检测表明这三个色谱峰所对应的物质依次为联苯、对硝基联苯和邻硝基联苯. 由此可见, 联苯与 NO<sub>3</sub> 自由基反应的最终产物为对硝基联苯和邻硝基联苯. 对照图 6 曲线 c 与插图可以看出, 由瞬态光谱解析得到的终产物吸收峰形状与 Grammaticakis<sup>[18]</sup> 得到的邻硝基联苯和对硝基联苯的紫外吸收峰很相似, 而乙腈溶剂中该吸收峰略有红移.

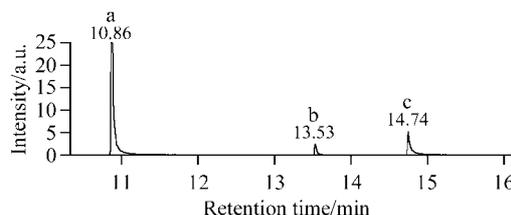


图 7 联苯-硝酸铈铵乙腈溶液光照 5 s 后二氯甲烷萃取液色谱图

a: 联苯; b: 对-硝基联苯; c: 邻-硝基联苯

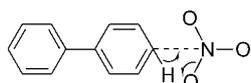
Figure 7 Gas chromatogram of the solution extracts with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> of biphenyl-CAN-acetonitrile after 5 s irradiated with 355 nm laser

a: biphenyl; b: *p*-nitrobiphenyl; c: *o*-nitrobiphenyl

另外, 这一结果也证明反应(17)比反应(16)更为合理. 假定联苯与 NO<sub>3</sub> 自由基首先按式(16)发生反应生成

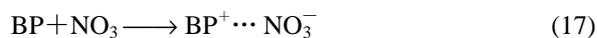
游离的联苯阳离子和  $\text{NO}_3^-$ , 随后再发生碰撞产生硝基联苯的反应则变得难以理解。

由于联苯分子中苯环的吸电子作用, 与另一个苯环相连的碳原子的电荷密度有显著下降, 加之苯环的共轭效应, 则联苯分子中邻位和对位碳原子上电子云密度较高, 而间位碳原子电子云密度较低。因而, 当缺电子基团  $\text{NO}_3$  靠近联苯分子时较容易接近邻位和对位的碳原子, 形成电荷转移复合物。这解释了反应产物以邻位和对位硝基联苯为主的实验结果。电荷转移复合物的进一步转化则经过如下 OH 消除反应过程生成硝基联苯。

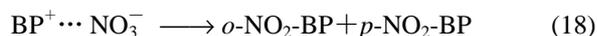


### 3 结论

联苯存在时, 硝酸铈铵光解产生的  $\text{NO}_3$  自由基与联苯的反应速率远远高于  $\text{NO}_3$  与光解产生的另一个碎片的复合反应速率以及  $\text{NO}_3$  与乙腈作用的反应速率, 因此主要的反应历程包括  $\text{NO}_3$  与联苯之间发生的电子转移形成电子转移复合物以及后者内部的消除反应生成硝基化合物的过程:



$$k_{17} = (8.24 \pm 0.03) \times 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$



$$k_{18} = (2.30 \pm 0.01) \times 10^5 \text{ s}^{-1}$$

以上实验结论揭示了联苯和苯在与  $\text{NO}_3$  自由基作用机理上的显著差异。而且, 由于苯环之间的相互影响, 联苯与  $\text{NO}_3$  的主要作用部位为邻、对位碳原子。这些结论将对进一步研究大气中联苯和多氯联苯与  $\text{NO}_3$  自由基的反应过程有着重要的参考价值。

### References

- Noxon, F.; Norton, R. B.; Marovitch, E. *Geophys. Res. Lett.* **1980**, *7*, 125.
- Platt, U.; Perner, D.; Winer, A. W.; Harris, G. W.; Pitts, J. N. Jr. *Geophys. Res. Lett.* **1980**, *7*, 89.
- McLaren, R.; Salmon, R. A.; Liggio, J.; Hayden, K. L.; Anlauf, K. G.; Leaitch, W. R. *Atmos. Environ.* **2004**, *38*(34), 5837.
- Perner, D.; Schmeltkoph, A.; Winkler, R. H.; Johnston, H. S.; Calvert, J. G.; Cantrell, C. A.; Stockwell, W. R. *J. Geophys. Res.* **1985**, *90*, 3807.
- Shastri, L. V.; Huie, R. E. *Int. J. Chem. Kinet.* **1990**, *22*, 505.
- Ito, O.; Akiho, S.; Iino, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, *62*(5), 1606.
- Herrmann, H.; Exner, M.; Zellner, R. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1994**, *58*, 3239.
- Alfassi, Z. B.; Padmaja, S.; Neta, P.; Huie, R. E. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 3780.
- Katsumura, Y.; Jiang, P. Y.; Nagaishi, R.; Oishi, T.; Ishigure, K.; Yoshida, Y. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4435.
- Ito, O.; Akiho, S.; Iino, M. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 4079.
- Baciacchi, E.; Del Giacco, T.; Murgia, S. M.; Sebastiani, G. V. *Tetrahedron* **1988**, *44*, 6651.
- Ito, O.; Akiho, S.; Iino, M. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 2436.
- Akiho, S.; Ito, O.; Iino, M. *Int. J. Chem. Kinet.* **1989**, *21*, 667.
- Baciacchi, E.; Del Giacco, T.; Murgia, S. M.; Sebastiani, G. V. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1246.
- Del Giacco, T.; Baciacchi, E.; Steenken, S. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 5451.
- Zhu, C.-Z.; Ouyang, B.; Fang, H.-J.; Dong, W.-B.; Zheng, Z.-J.; Zhao, Q.-X.; Hou, H.-Q. *Acta Chim. Sinica* **2004**, *62*(12), 1115 (in Chinese).  
(朱承驻, 欧阳彬, 房豪杰, 董文博, 郑志坚, 赵庆祥, 侯惠奇, 化学学报, **2004**, *62*(12), 1115.)
- Sehested, K.; Hart, E. J. *J. Phys. Chem.* **1975**, *79*(16), 1639.
- Grammaticakis, P. *Comput. Rend.* **1955**, *241*, 59.

(A0502055 LI, W. H.; ZHENG, G. C.)