

[Note]

www.whxb.pku.edu.cn

脉冲辐解研究喹啉和异喹啉与瞬态粒子的反应

朱大章^{1,*} 孙冬梅² 蒋忠良¹ 汪世龙² 孙晓宇² 倪亚明¹⁽¹⁾ 同济大学化学系, 上海 200092; ⁽²⁾ 同济大学生命科学与技术学院, 上海 200092)

摘要: 通过合理控制反应条件, 使体系在电子束脉冲作用后只剩下所需要的一种瞬态粒子, 用脉冲辐解研究了喹啉、异喹啉分别与水合电子、羟基自由基、氢自由基等几种典型的氧化还原瞬态粒子的反应过程, 研究了各种瞬态产物的吸收光谱及其变化规律, 测定了相关反应的速率常数. 喹啉、异喹啉与水合电子的反应速率常数分别为 7.1×10^9 和 $3.4 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$, 与羟基自由基的反应速率常数分别为 7.2×10^9 和 $3.4 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$, 与氢自由基的反应速率常数分别为 5.7×10^9 和 $3.6 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$. 这一结果表明, 喹啉、异喹啉均能够非常迅速地与水合电子、羟基自由基、氢自由基发生反应, 喹啉比异喹啉的反应速率更快. 运用电子理论分析了瞬态反应产物结构的稳定性差异, 结果表明, 喹啉的反应产物比异喹啉的稳定, 从而揭示了喹啉比异喹啉反应速率快的原因.

关键词: 喹啉; 异喹啉; 瞬态粒子; 脉冲辐解; 电子理论

中图分类号: O644

Studies on the Respective Reactions of Quinoline and Isoquinoline with Transient Species by Pulse Radiolysis

ZHU Da-Zhang^{1,*} SUN Dong-Mei² JIANG Zhong-Liang¹ WANG Shi-Long²
SUN Xiao-Yu² NI Ya-Ming¹⁽¹⁾Department of Chemistry, Tongji University, Shanghai 200092, P. R. China; ⁽²⁾School of Life Science & Technology, Tongji University, Shanghai 200092, P. R. China)

Abstract: Respective reactions of quinoline and isoquinoline with typical oxidative/reductive transient species, i.e., hydrated electrons, hydroxyl radicals, and hydrogen atoms (obtained after the reaction of an electron beam by proper condition-controlling) were investigated by pulse radiolysis. Absorption spectra of the transient products and their change trends were investigated. Reaction rate constants of hydrated electrons with quinoline and isoquinoline were 7.1×10^9 and $3.4 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$, respectively. The hydroxyl radical had rate constants of 7.2×10^9 and $3.4 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$, respectively. The rate constants of hydrogen atoms were 5.7×10^9 and $3.6 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$, respectively. Results showed that both quinoline and isoquinoline reacted with hydrated electrons, hydroxyl radicals, and hydrogen atoms very quickly. However, reaction rates of quinoline with these transient reductive/oxidative species were faster than that of isoquinoline. Stabilities of the transient products from these reactions were analyzed by electron theory. Reaction products from quinoline's reaction with transient species were found to be more stable than reaction products from the isoquinoline reaction and this difference was the reason for the difference in rate constants.

Key Words: Quinoline; Isoquinoline; Transient species; Pulse radiolysis; Electron theory

喹啉(quinoline, Q)与异喹啉(isoquinoline, IQ)都是苯环与吡啶环并联的 *N*-杂环化合物, 广泛应用于

医药、杀虫剂、除草剂、染料、橡胶等的生产中, 是这些工业废水中的主要污染物. 同时, 喹啉和异喹啉

Received: June 18, 2008; Revised: September 15, 2008; Published on Web: October 20, 2008.

*Corresponding author. Email: zhudz@tongji.edu.cn; Tel: +8610-65981097.

国家自然科学基金(50572074)资助项目

都是煤焦油的主要成分,因此它们也是焦化工业废水的主要污染物种类.由于 *N*-杂环化合物都是生物难降解的有机化合物,且大多具有致癌、致畸和生物毒性^[1-4],因此,其在自然界中的降解日益受到人们的关注^[5,6].目前降解和去除喹啉的方法除了生物法^[7-13]外,高级氧化技术也是关注的重点.目前文献报道的高级氧化技术有 UV/O₃^[14,15]、UV/H₂O₂^[16,17]、光催化氧化^[18-20]、电催化氧化^[21]、湿式氧化^[22,23]、热解^[24]、超临界水降解^[25]等.而这些高级氧化技术都涉及到喹啉、异喹啉与各种氧化还原瞬态粒子如水合电子、羟基自由基、氢自由基的反应. Nicolaescu 等人^[26]用脉冲辐解技术从自由基水平上揭示了喹啉与一些氧化性自由基反应的规律.喹啉与异喹啉是同分异构体,其结构上的差异仅仅是氮原子的位置不同,这种结构上的微小差异会对它们与这些氧化还原瞬态粒子的反应有何影响,尚未见到有关报道.本文运用脉冲辐解技术,通过控制反应条件使体系中只保留某一种瞬态粒子,观察它们分别与喹啉和异喹啉的反应,测定相关的反应速率常数,从而探讨这种结构上的微小差异对反应性能的影响,为有针对性地开发高级氧化技术提供理论上的参考.

1 实验

喹啉、异喹啉均为分析纯试剂(Sigma-Aldrich),使用前未经进一步纯化; Millipore 三次水; HClO₄、NaOH、特丁醇均为分析纯级试剂; N₂、N₂O 均为含量大于 99.99%的高纯气体.

脉冲辐解所用的电子加速器为中国科学院上海应用物理研究所 10 MeV 电子直线加速器,电子脉冲宽度为 8 ns. 单脉冲剂量为 10–50 Gy 连续可调,时间分辨吸收光谱系统采用 500 W 氙灯为分析光源(其强度在测量期间加亮 100 倍),分析光与电子束成垂直方向透过光程为 20 mm 的石英样品池,经 44 W 的单色仪分光,为 IP28 光电倍增管检测,经反馈补偿后由 HP54510B 数字示波器转换成数字信号,并记录储存于计算机中,以自编软件进行动力学数据处理^[27,28]. 用 N₂O 饱和的 0.01 mol·L⁻¹ KSCN 水溶液作为脉冲电子剂量剂,在 480 nm 处取摩尔消光系数 $\varepsilon[(\text{SCN})_2^-]$ 为 7600 mol⁻¹·L·cm⁻¹,选用的单脉冲电子剂量为 10 Gy.

2 结果与讨论

2.1 喹啉、异喹啉与水合电子的反应

氧化还原反应的过程实质上是电子转移的过程,因此电子在氧化还原反应中起着非常重要的作用.为了考察水合电子与喹啉和异喹啉的反应情况,设计以下实验:分别取浓度为 1×10⁻⁴ mol·L⁻¹ 的喹啉和异喹啉水溶液,加入重蒸馏的特丁醇使之最终的浓度为 2×10⁻² mol·L⁻¹,通 N₂ 气饱和 20 min,分别进行脉冲辐解实验,可得到如图 1 所示的瞬态吸收光谱图.

由图 1 可以看出,喹啉、异喹啉脉冲辐解后瞬态吸收谱图分别在 320 和 360 nm 处出现吸收峰,且在 600 nm 后均出现另一吸收峰. 600 nm 后的吸收在电子脉冲期间迅速生成,又迅速衰减,其衰减曲线符合一级反应动力学规律,是水合电子的特征吸收峰,水合电子吸收的衰减和喹啉在 320 nm、异喹啉在 360 nm 处吸收的生成几乎是同步的.

在本实验条件下,氢自由基的量子产额可忽略不计^[29],羟基自由基被特丁醇清除(如式(2)所示)生成几乎无反应活性的特丁醇抽氢自由基,喹啉、异喹啉水溶液经电子束辐解后,初级粒子只剩下水合电子,因此 320 和 360 nm 处的吸收峰可归结为溶质喹啉、异喹啉分别与水合电子反应生成的相对应的阴离子自由基的贡献.且这两处的吸收都是迅速生成后缓慢衰减,符合阴离子自由基生成和衰减的特征.同样条件下,加入特丁醇,用 N₂O 气体代替 N₂,经电子束辐解后则得不到任何吸收峰,也证实了以上吸收峰归属的正确性.其反应机理推测如下:

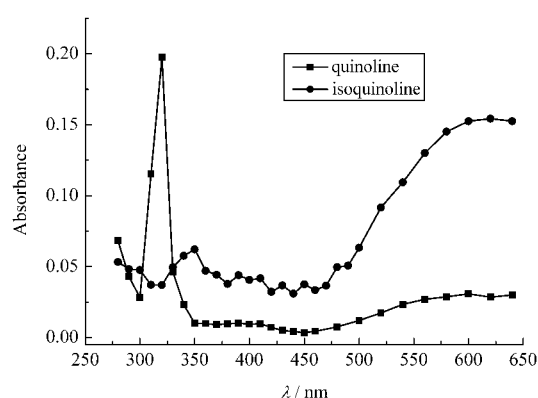
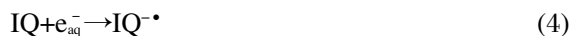
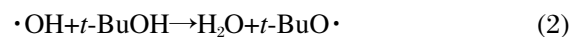
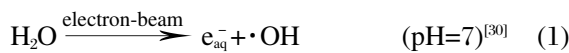


图 1 N₂ 气饱和的含有特丁醇的喹啉和异喹啉水溶液分别脉冲辐解 1 μs 后获得的瞬态吸收光谱图

Fig.1 Respective transient absorption spectra recorded at 1 μs after the pulse radiolysis of N₂-saturated aqueous solution of quinoline and isoquinoline containing *t*-BuOH

$c(t\text{-BuOH})=2\times 10^{-2}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $c(\text{quinoline})=c(\text{isoquinoline})=1\times 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$



640 nm 处吸收的生成与衰减曲线如图 2 所示. 对衰减段进行一级反应拟合, 可获得水合电子的表观衰减速率常数. 改变溶液的浓度, 可得到一系列水合电子表观衰减速率常数, 用表观速率常数对浓度作图, 直线的斜率即为喹啉、异喹啉与水合电子的绝对反应速率常数, 测得其值分别为 7.1×10^9 和 $3.4 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$. 喹啉与电子的反应速率明显比异喹啉与电子的反应速率快. 反应速率由反应的能垒决定. 由于喹啉和异喹啉结构非常相近, 能量几乎相同, 因此瞬态产物的能量高低就决定了反应的能垒. 我们用电子理论分析了瞬态产物的稳定性. 稳定性越高, 则能量越低, 反应速率也就越快.

由于环氮原子的影响, 喹啉和异喹啉分子中吡

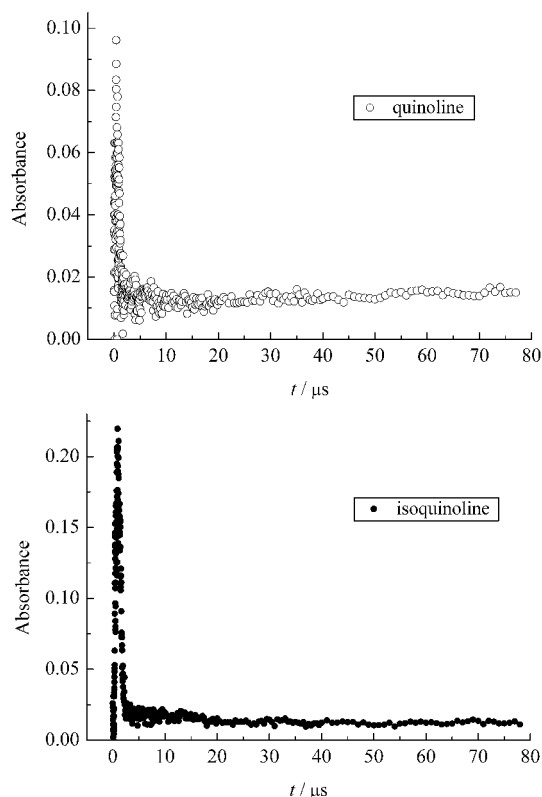
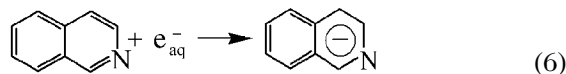
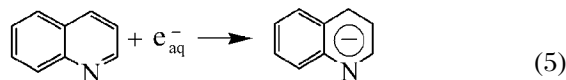


图 2 N_2 气饱和的含有特丁醇的喹啉和异喹啉水溶液脉冲辐解后在 640 nm 处记录的生成和衰减曲线

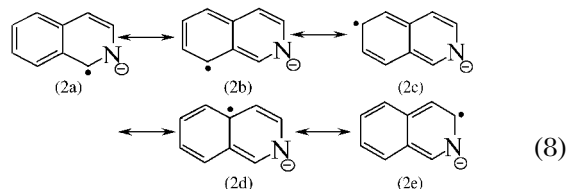
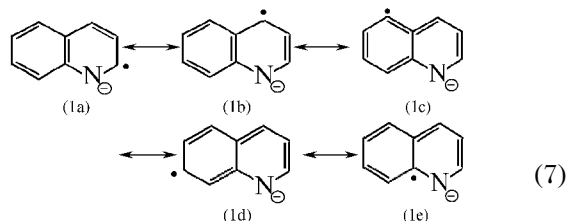
Fig.2 Respective growth and decay curves at 640 nm of N_2 -saturated aqueous solution of quinoline and isoquinoline containing *t*-BuOH after the pulse radiolysis

$c(t\text{-BuOH})=2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $c(\text{quinoline})=c(\text{isoquinoline})=1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

啉环的 π 电子云密度低于苯环上的电子云密度. 由于水合电子是一个活泼的亲核试剂, 易发生亲核加成反应, 与喹啉和异喹啉的反应主要发生电子云密度较低的吡啶环上, 即



阴离子自由基的共振结构如下:



比较两种阴离子自由基的共振结构, 可以发现喹啉阴离子自由基参与共振的极限式中有两个完整的定域苯环结构((1a)和(1b)), 而异喹啉阴离子自由基参与共振的极限式中只有一个有完整的苯环结构(2a), 根据有完整的定域苯环结构越多越稳定的规则, 可以得出喹啉阴离子自由基比异喹啉阴离子自由基稳定的结论, 所以喹啉更容易与水合电子反应, 反应速率常数更大.

2.2 喹啉、异喹啉与羟基自由基的反应

羟基自由基是大多数高级氧化技术中最重要的氧化性自由基, 由于其氧化电位较高, 能够氧化大多数有机物, 因此考察喹啉、异喹啉与羟基的反应对了解喹啉、异喹啉的降解具有非常重要的意义. 为此设计以下实验: 分别取浓度为 $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的喹啉、异喹啉水溶液, 调节溶液 pH 值为 7, 通 N_2O 气体饱和 20 min, 进行脉冲辐解实验, 可得到如图 3 所示的瞬态吸收光谱图.

从图 3 可以看出, 喹啉和异喹啉均能与羟基迅速发生反应, 脉冲辐解后 $5 \mu\text{s}$ 时生成的瞬态吸收峰分别位于 320 和 330 nm 处, 这两处的生成均符合一级反应规律(如图 4 所示), 经拟合可获得表观一级生成速率常数. 改变喹啉和异喹啉的浓度, 用测得的表观速率常数对浓度作图, 其斜率即为喹啉、异喹

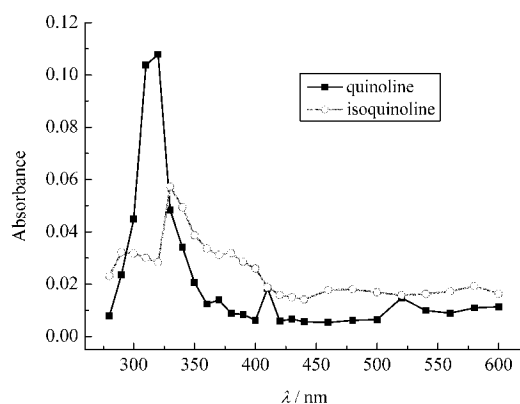
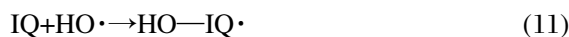
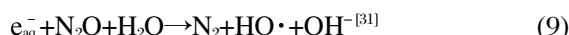
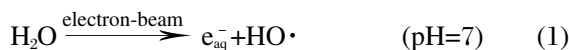


图3 N_2O 饱和的喹啉和异喹啉水溶液的瞬态吸收光谱图
Fig.3 Respective transient absorption spectra of quinoline and isoquinoline aqueous solutions saturated by N_2O

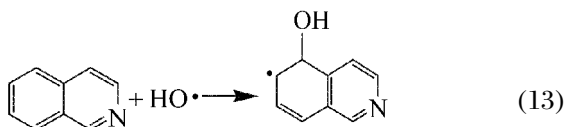
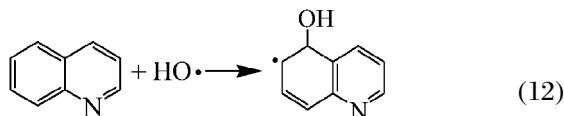
$c(\text{quinoline})=c(\text{isoquinoline})=1\times 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; pH=7;
time: 5 μs after pulse radiolysis

喹啉分别与羟基反应的速率常数, 其值分别为 7.2×10^9 和 $3.4\times 10^9\text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$.

从反应速率常数来看, 喹啉比异喹啉与羟基自由基的反应快. 这是由于在该实验条件下, 体系中主要发生以下反应:



喹啉和异喹啉都具有苯环并联吡啶环的结构, 羟基主要和它们发生环加成反应. 由于 N 原子电负性较大, 会吸引吡啶环上的 π 电子, 使吡啶环上的电子云密度小于苯环上的电子云密度. $\text{HO}\cdot$ 是亲电试剂, 因此和喹啉发生的环加成反应主要发生在电子云密度较大的苯环上. 根据芳烃亲电取代的理论, 可知反应主要发生在 C-5 上. 即:



生成的产物分别有以下参与共振的极限式:

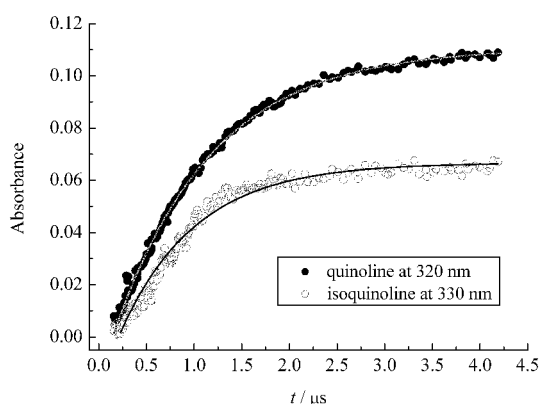
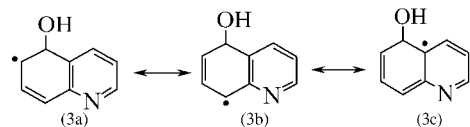
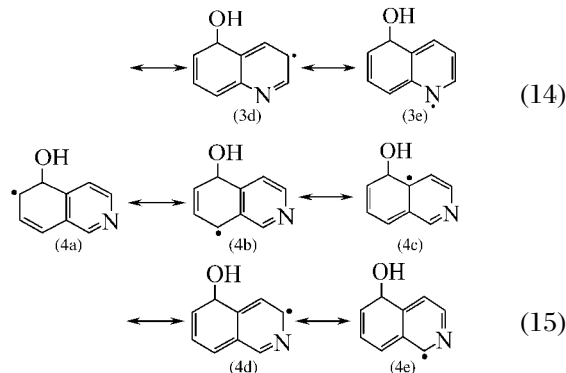


图4 N_2O 饱和的喹啉和异喹啉水溶液分别在 320 和 330 nm 处吸收峰的一级生成拟合曲线

Fig.4 Respective fitting growth curves of the transient absorption of quinoline and isoquinoline solutions at 320 and 330 nm saturated by N_2O

$c(\text{quinoline})=c(\text{isoquinoline})=1\times 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; pH=7



比较生成瞬态产物参与共振的极限式, 可以发现, 喹啉羟基加成物的极限式中单电子的位置在 N 原子上(3e)或 N 原子的间位((3b)和(3d))甚至更远的地方((3a)和(3c)), 异喹啉羟基加成物的极限式中有两个可能的单电子位((4d)和(4e))处于 N 原子的邻位, 而 N 原子具有较高的电负性, 对电子有强烈的吸引作用, 因此单电子位于 N 原子邻位的结构很不稳定. 据此可得出结论, 异喹啉羟基加成物自由基的稳定性比喹啉羟基加成物自由基差, 所以喹啉更容易和 $\text{HO}\cdot$ 发生反应, 反应速率也就更快.

2.3 喹啉、异喹啉与氢自由基的反应

氢自由基是一种典型的还原性自由基, 为了考察喹啉、异喹啉分别与氢自由基的反应, 设计以下实验: 取浓度为 $1\times 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的喹啉和异喹啉水溶液, 加入重蒸馏的特丁醇使之最终的浓度为 $2\times 10^{-2}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 加入高氯酸调节溶液 pH 值为 3, 通 N_2 饱和 20 min, 进行脉冲辐解实验, 可得到如图 5 所示的瞬态吸收光谱图.

从图中可以看出, 在该条件下, 喹啉脉冲辐解后

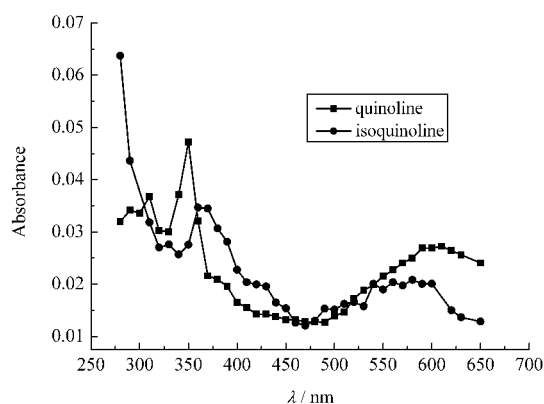
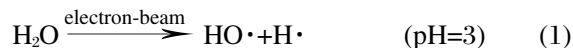


图5 N_2 饱和的含有特丁醇的喹啉和异喹啉水溶液分别脉冲辐解 $5 \mu s$ 后获得的瞬态吸收光谱图

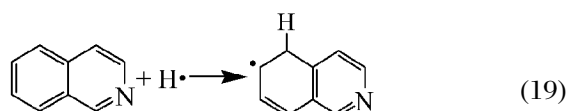
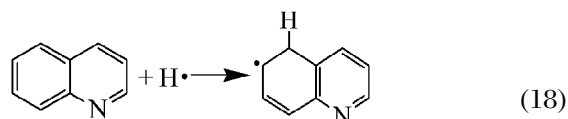
Fig.5 Respective transient absorption spectra recorded at $5 \mu s$ after the pulse radiolysis of N_2 -saturated aqueous solution of quinoline and isoquinoline containing *t*-BuOH

$c(t\text{-BuOH})=2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $c(\text{quinoline})=c(\text{isoquinoline})=1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $\text{pH}=3$

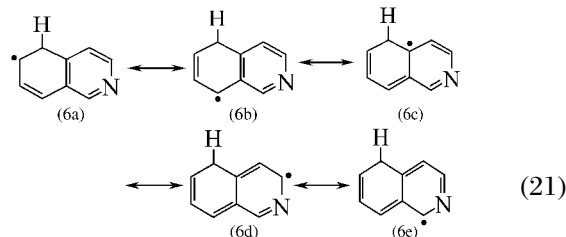
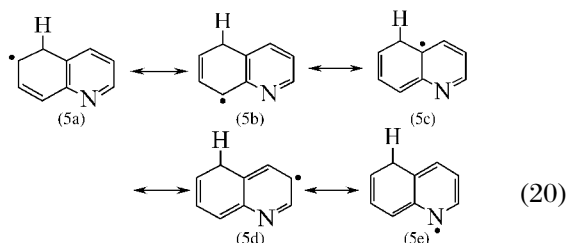
出现的瞬态吸收峰分别位于 350 和 600 nm 处,二处的吸收在 5 s 之前均随时间的增加吸收值增加,5 s 之后,均呈现衰减.350 和 600 nm 处的吸收峰的生成曲线符合准一级反应动力学方程,改变喹啉浓度可获得一系列表观速率常数,用表观速率常数对浓度作图,其斜率即为喹啉与氢自由基的反应速率常数,其值为 $5.7 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$.而异喹啉脉冲辐解后出现的瞬态吸收峰分别位于 280、360 和 570 nm 处,三个波长处的吸收生成和衰减规律相同,可推测为同一物种的三个特征吸收峰.同样根据不同浓度的异喹啉的表观速率常数可求得异喹啉与氢自由基的反应速率常数为 $3.6 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$.从反应速率可以看出,喹啉比异喹啉更容易与氢自由基发生反应.在该体系中,主要发生以下反应:



$\text{H} \cdot$ 也是亲电试剂,与喹啉和异喹啉的反应主要发生在 C-5 位,



分析两种加成产物的共振结构:



和羟基加成瞬态产物一样,氢原子加成瞬态产物的共振结构中,异喹啉有两个结构((6d)和(6e))单电子位于 N 原子的邻位,而喹啉中单电子位于 N 原子上(5e)或其间位((5b)和(5d)),因此喹啉的 $\text{H} \cdot$ 加成瞬态产物比异喹啉的 $\text{H} \cdot$ 加成瞬态产物稳定一些,因此喹啉与 $\text{H} \cdot$ 的反应也就更容易一些,反应速率常数也就更大一些.

3 结论

脉冲辐解结果表明,喹啉和异喹啉均能迅速地与水合电子、羟基自由基和氢自由基发生反应.测得的反应速率常数表明,喹啉与上述三种瞬态粒子的反应速率均比异喹啉快,造成这种速率上的差异的原因是喹啉的反应产物比异喹啉的反应产物更稳定.

References

- Nagao, M.; Yahagi, T.; Seino, Y.; Sugimura, T.; Ito, N. *Mutation Research*, **1977**, *42*: 335
- Warshawsky, D. *Environmental Carcinogenesis & Ecotoxicology Reviews*, **1992**, *10*: 1
- Hecht, S. S. *Environmental and Molecular Mutagenesis*, **2002**, *39*: 119
- Asakura, S.; Sawada, S.; Sugihara, T. *Environmental and Molecular Mutagenesis*, **1997**, *30*: 459
- Capel, P. D.; Larson S. J. *Environmental Science & Technology*, **2001**, *35*: 648
- Kolpin, D. W.; Thurman, E. M.; Linhart, S. M. *Environmental*

- Science & Technology*, **2001**, **35**: 1217
- 7 Miethling, R.; Hecht, V.; Deckwer, W. D. *Biotechnology & Bioengineering*, **1993**, **42**: 589
- 8 Li, Y. M.; Gu, G. W.; Zhao, J. F.; Yu, H. T. *Process Biochemistry*, **2001**, **37**: 81
- 9 Bohlmann, U.; Bohnet, M. *Engineering in Life Sciences*, **2001**, **1**(2): 91
- 10 Wang, J. L.; Quan, X. C.; Han, L. P.; Qian, Y.; Hegemann, W. *Water Research*, **2002**, **36**: 2288
- 11 Griese, J. J.; Jakob, R. P.; Schwarzingler, S.; Dobbek, H. *Journal of Molecular Biology*, **2006**, **361**(1): 140
- 12 Zhu, S. N.; Liu, D. Q.; Fan, L.; Ni, J. R. *Chinese Journal of Environmental Science*, **2008**, **29**(2): 488 [朱顺妮, 刘冬启, 樊丽, 倪晋仁. *环境科学*, **2008**, **29**(2): 488]
- 13 Zhang, X. X.; Geng, C. X.; Zhao, C. C.; Fang, M. M.; Wu, W. L.; Shan, B. L.; Zhang, J. J. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, **2008**, **2**(1): 88 [张秀霞, 耿春香, 赵朝成, 房苗苗, 吴伟林, 单宝来, 张剑杰. *环境工程学报*, **2008**, **2**(1): 88]
- 14 Wang, X. M.; Huang, X.; Zuo, C. Y.; Hu, H. Y. *Chemosphere*, **2004**, **55**(5): 733
- 15 Wang, X. M.; Huang, X.; Hu, H. Y. *Chinese Journal of Environmental Science*, **2003**, **24**(3): 35 [王小毛, 黄霞, 胡洪营. *环境科学*, **2003**, **24**(3): 35]
- 16 Zhang, W. B.; Fu, X. M.; Mo, J.; Sheng, G. Y.; Cui, M. C. *Journal of Environmental Science and Health A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, **2003**, **38**(11): 2599
- 17 Miller, C. M.; Valentine, R. L. *Water Research*, **1999**, **33**: 2805
- 18 Enriquez, R.; Pichat, P. *Langmuir*, **2001**, **17**(20): 6132
- 19 Pichat, P. *Water Science and Technology*, **1997**, **35**(4): 73
- 20 Wang, J. F.; Xu, Z. L.; Cong, M.; Yang, Z. G.; Wang, Z. W. *Water Purification Technology*, **2007**, **26**(4): 44 [王健锋, 许振良, 丛梅, 杨座国, 王中维. *净水技术*, **2007**, **26**(4): 44]
- 21 Niu, J.; Conway, B. E. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2002**, **529**(2): 84
- 22 Thomsen, A. B.; Laturnus, F. *Journal of Hazardous Materials*, **2001**, **81**(2): 193
- 23 Thomsen, A. B. *Water Research*, **1998**, **32**: 136
- 24 Stalick, W. M.; Mushrush, G. W.; Murray, J. H.; Zahadat, N. *American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry, Hydrogen Transfer in Hydrocarbon Processing*, **1994**, **39**(3): 317
- 25 Ogunsola, O. M. *Journal of Hazardous Materials*, **2000**, **74**(3): 187
- 26 Nicolaescu, A. R.; Wiest, O.; Kamat, P. V. *Journal of Physical Chemistry A*, **2003**, **107**(3): 427
- 27 Wang, S. L.; Wang, M.; Sun, X. Y.; Li, W. Z.; Ni, Y. M. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, **2003**, **23**(3): 481 [汪世龙, 王玫, 孙晓宇, 李文哲, 倪亚明. *光谱学与光谱分析*, **2003**, **23**(3): 481]
- 28 Yao, S.; Zhang, J.; Lin, N. *Radiation Physics and Chemistry*, **1995**, **46**(1): 105
- 29 Swallow, A. J. Application of pulse radiolysis to the study of aqueous organic systems. In: *The study of fast processes and transient species by electron pulse radiolysis*. Dordrecht: D. Reidel Publ. Co., 1982: 241-266
- 30 Boyle, J. W.; Ghormley, J. A.; Hochanadel, C. J.; Riley, J. F. *Journal of Physical Chemistry*, **1969**, **73**(9): 2886
- 31 Eberhard, J.; Robert, H. S. *Journal of Physical Chemistry*, **1982**, **16**(11): 2078