

芳香叔胺与卤代烷光化学反应的研究

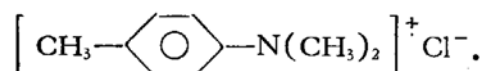
——产物结构与反应机理

杨 钢 曹维孝 冯新德

(北京大学化学系)

摘 要

胺类化合物与分子氧形成接触电荷转移复合物 (CCT, Contact Charge Transfer Complex). 本文研究了卤代烷存在下芳香叔胺与 O_2 CCT 的光化学反应, 分析结果表明反应产物为胺正离子自由基盐, 以 N, N-二甲基对甲苯胺为例, 产物为



胺正离子自由基盐具有一定的氧化性, 可将肾上腺素氧化成肾上腺素红. 本文对卤代烷存在下胺与 O_2 CCT 光化学反应机理作了初步阐述, 并讨论了肾上腺素氧化反应的机理.

自从 1953 年 Evans^[1] 提出了芳香族化合物与分子氧形成接触电荷转移复合物 CCT, (Contact Charge Transfer Complex) 之后, 已有大量工作证明了这类复合物的生成^[2-4]. 芳香叔胺与氧形成 CCT, 在极性溶剂中受光激发, 可发生电子转移生成溶剂化的芳香叔胺正离子自由基和负氧离子自由基, 它们可以起到氧化剂的作用.

文献[5]报道了芳香叔胺在 CCl_4 与氧存在下, 进行光化学反应产生一紫色化合物, 能将肾上腺素氧化成肾上腺素红. 本文研究紫色化合物的结构组成, 并阐明光化学反应机理及紫色产物对肾上腺素氧化的机理.

一、实 验 部 分

光化学反应产物的分离与鉴定 在 $\phi 30 \times 200$ mm 硬质玻璃试管中加入计量的 CCl_4 和 N, N-二甲基对甲苯胺 (DMT), 置于 25°C 恒温槽中, 在连续通 O_2 情况下, 光照反应 (30W 高压汞灯, 照射距离为 10 cm). 随着光照, 溶液变紫并析出紫色物质. 将紫色物质分出, 用环己烷洗去未反应的 DMT 和 CCl_4 , 反复多次后, 在减压下干燥. 将所得紫色物质进行核磁、紫外光谱及元素分析.

电导测定 在室温下将反应溶液 (CCl_4 , 无水乙醇, 5×10^{-2} mol/L 的 DMT) 在光照下反应 (30W 高压汞灯, 距离 20 cm), 一定时间取出少量溶液在 $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 恒温槽中恒温

5 min, 采用电桥平衡法测定溶液的电导¹⁾.

二、结果与讨论

1. 芳胺结构的影响

芳胺的结构对光反应是否产生紫色物质有明显的影响. 氮上电子云密度大的芳胺, 如: N, N-二甲基苯胺 (DMA), N, N-二甲基对甲苯胺 (DMT) 和 N, N, N', N'-四甲基对苯撑二胺 (TMPD) 在 CCl_4 和 O_2 存在下反应可以产生紫色反应产物, 在可见光谱 500—600 nm 区域有明显的吸收峰 (见图 1). 而氮原子上电荷密度小的芳胺, 如: 苯胺, N-甲基苯胺,

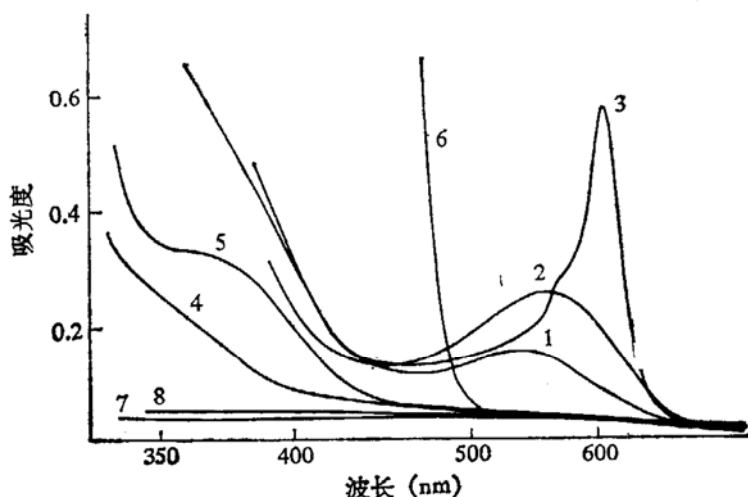


图 1 胺光化学反应产物的紫外-可见吸收光谱

(4:1 乙醇/ CCl_4 溶液, 胺浓度为 $3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$: 1—DMA, 2—DMT, 3—TMPD, 4—苯胺, 5—N-甲基苯胺, 6—DMN, 7—二乙胺, 8—己二胺, 30 W 高压汞灯, 照射距离 20 cm, 反应时间 1.5 h)

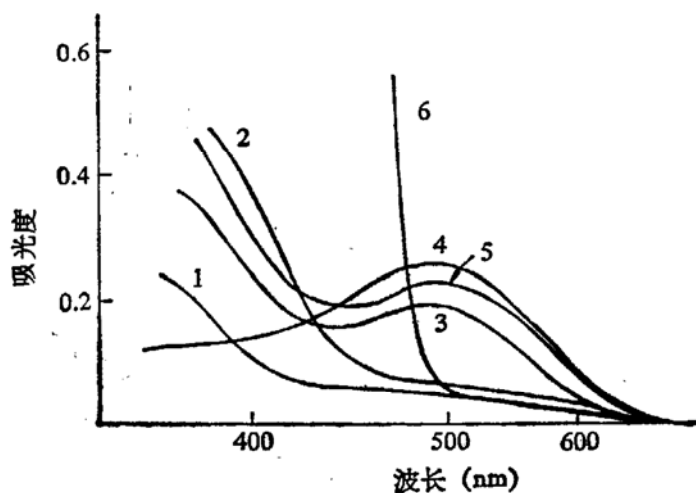


图 2 不同芳胺存在下, 肾上腺素的氧化

(0.5 mg 肾上腺素, 胺浓度为 $1 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$: 1—苯胺, 2—N-甲基苯胺, 3—DMA, 4—DMT, 5—TMPD, 6—DMN, 反应时间 1 h. 其它条件同图 1)

1) 参阅北京大学硕士论文 (1984), 论文作者张宏.

N, N-二甲基对硝基苯胺 (DMN) 及脂肪胺不产生紫色产物, 在可见光区大于 500 nm 范围无吸收。

与之相应的是: 在 CCl_4 和 O_2 存在下光照产生紫色反应物的芳胺均能使肾上腺素迅速氧化, 生成最大吸收波长为 480 nm 的肾上腺素红。而那些不能生成紫色反应物的芳胺及脂肪胺则不显示促进氧化的作用 (图 2)。

2. 紫色产物的结构分析

将 DMT 和 DMA 的 CCl_4 /乙醇溶液在 O_2 存在下光照反应, 分别测定反应体系的电导, 发现随着光照, 溶液在产生紫色反应物的同时, 电导也迅速增加, 如图 3 中曲线 1 和曲线 2 所示。这表明紫色反应物是一离子型化合物。紫色物质易溶于水, 醇等极性溶剂, 不溶于苯和

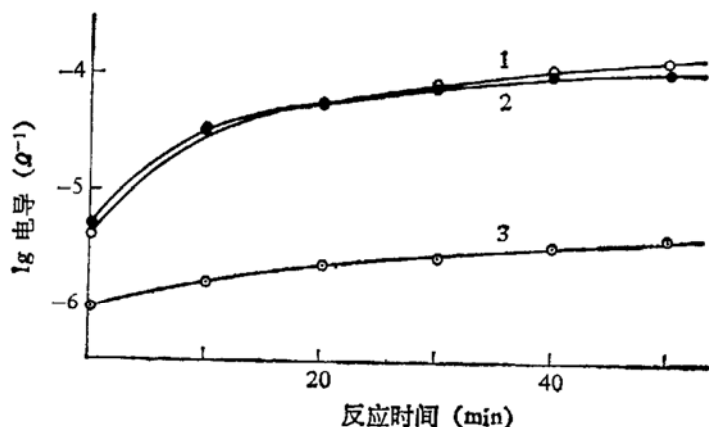


图 3 芳香叔胺光反应过程中溶液的电导

(1——[DMT] = 5×10^{-2} mol/L, 2——[DMA] = 5×10^{-2} mol/L, 3——空白)

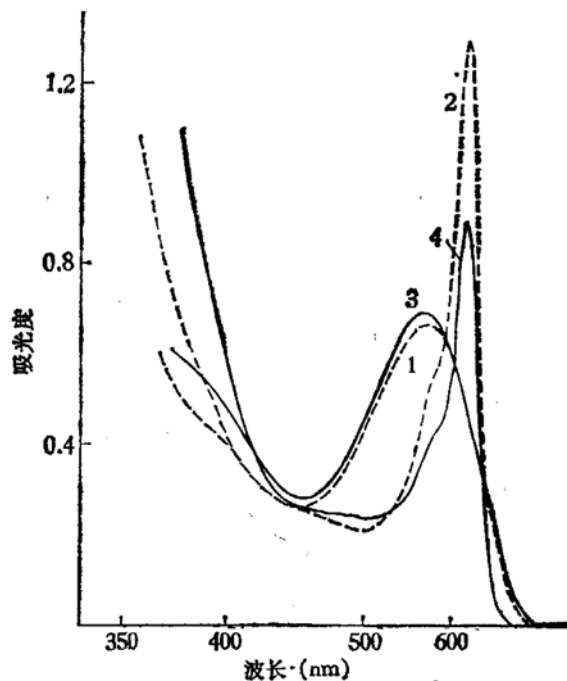


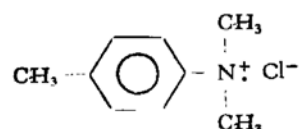
图 4 胺正离子自由基盐 (Michaelis 法) 与胺光反应产物的光谱 (醋酸/甲醇溶剂)

(---为胺正离子自由基盐, —为胺的光反应产物。

1——DMT, 2——TMPD, 3——DMT, 4——TMPD)

环己烷等非极性溶剂,也证明它是强极性的物质。

Michaelis 等^[6]曾报道 N, N, N', N'-四甲基对苯二胺等芳香叔胺在醋酸溶液中与卤素反应生成可分离的有色离子化合物,他们初步拟定的结构为 $\left[\text{Me}_2\text{N}-\langle \bigcirc \rangle-\text{NMe}_2 \right]^+ \text{X}^-$ 。按照 Michaelis 的方法,我们将 DMT 和 TMPD 分别与 Cl_2 在醋酸/甲醇混合溶液中反应,都得到了有颜色的反应物,其吸收光谱(图 4 中虚线)与 DMT 和 TMPD 在 CCl_4 和 O_2 存在下光反应产物的吸收光谱(图 4 中实线)是相同的。所以 DMT 与 CCl_4 在 O_2 存在下光反应所得紫色产物应为:



由于它有很强的吸湿性,一般还包含一定的水。其元素分析数据列于表 1。

表 1 DMT 光反应产物的元素分析

元 素	C	H	N	Cl	
计算值*	54.7	8.10	7.09	18.0	18.0
实验值	55.1	7.84	7.10	17.0**	16.7***

* 按 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}^- \cdot \text{XH}_2\text{O}$ ($X = 1.5$) 计算。

** 用氧瓶燃烧法测定^[7]。

*** 样品溶于乙醇和水,用硝酸汞直接滴定。

用氧瓶燃烧法测得的氯元素含量与硝酸汞直接滴定测出的氯元素含量基本相同,表明化合物中所含的氯是以氯离子的形式存在的。

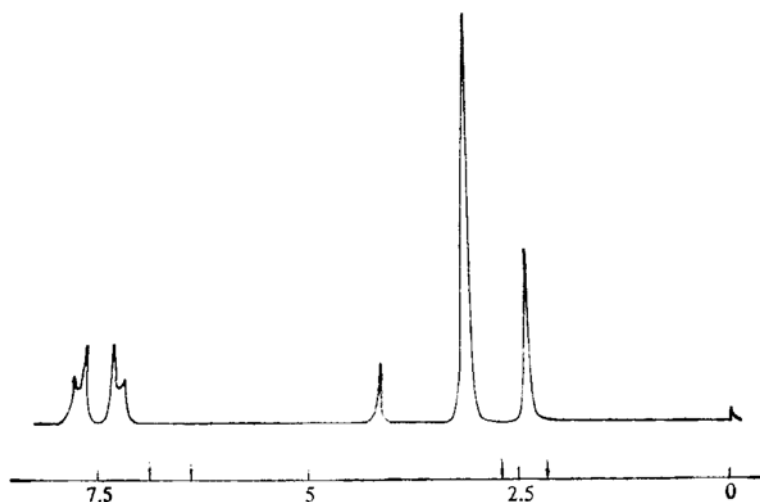


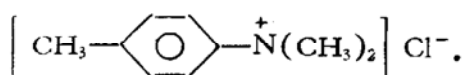
图 5 DMT 光反应产物的 NMR 谱

图 5 列出的 DMT 光反应产物的 ^1H 核磁谱也与上面推定的结构相符。由于胺正离子自由基中正氮离子的拉电子作用,使得氢质子所受屏蔽减弱,所以核磁谱中紫色产物各质子峰的位置与原料 DMT 的 ^1H 谱各峰位置(图 5 中箭头所示)相比,均向低场位移。核磁谱中 $\delta = 4.10$

ppm 处的小峰为水的质子峰^[8]。

ESR 谱分析表明: DMT 光反应产物的分子结构中确实含有自由基, 图 6 是 DMT 光反应产物的 ESR 谱。

以上各项分析都进一步证明 DMT 在 CCl_4 和 O_2 存在下的光化学反应产物是胺正离子自由基盐, 即



3. 光反应机理及 O_2 在反应中的作用

从芳香叔胺光反应产物的结构上看, 只是氮上转移了一个电子, 生成了氮正离子自由基, 产物中并不含有分子氧。然而, 我们的实验表明: 芳香叔胺与 CCl_4 光照下反应时, 若无氧存在则不能生成紫色产物, 见图 7。反应离不开氧, 而分子氧又不进入产物分子, 分子氧在反应中究竟起什么作用呢?

Latowski 等^[9]在研究芳香叔胺与 CCl_4 光反应时也观察到紫色反应物的生成, 但他们忽略了氧的作用, 从而认为紫色产物是经胺与卤代烷直接络合, 再转移一个电子而产生的。由于无氧时紫色产物不能生成, 所以 Latowski 等人推定的机理与实验是不符合的。

已经知道 O_2 可以与胺形成 CCT。 O_2 的作用是经过 CCT 转移胺上的一个电子, 以 DMT 为例可表示为:

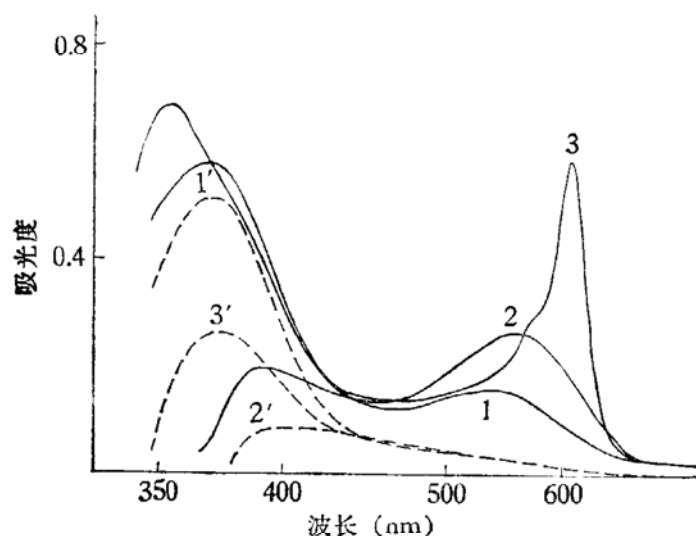
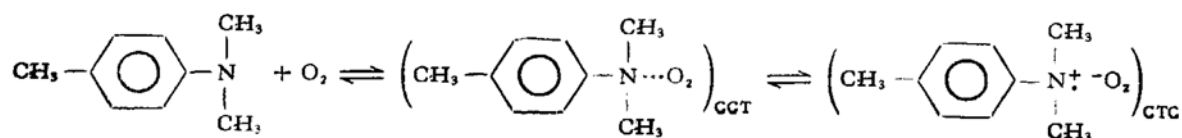


图 7 有氧和无氧情况下, 芳香叔胺光反应产物的吸收光谱
(—表示有氧, ---表示无氧, 1—DMA, 2—DMT, 3—TMPD.
示差法测定, 其它条件同图 1)



图 6 DMT 光反应产物的 ESR 谱
(乙腈溶剂)

形成 CCT 的实验证据是,将新蒸馏过的 DMT 通 O_2 并测其吸收光谱,在 300—500 nm 呈现很明显的 CCT 拖尾峰(图 8),通 N_2 拖尾峰便消失,表明 O_2 溶于芳香叔胺形成了不稳定的

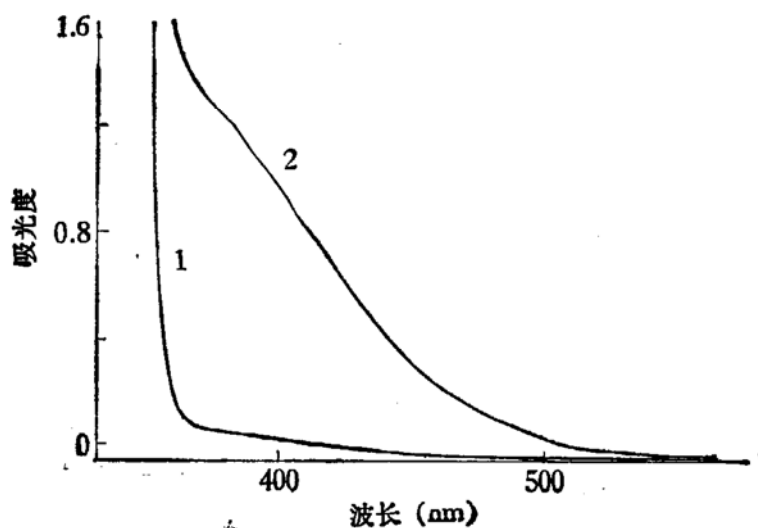
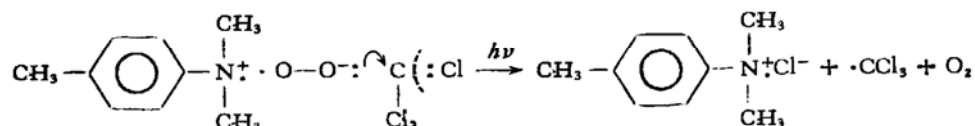


图 8 DMT 的紫外可见吸收光谱
(1——通 N_2 , 2——通 O_2)

CCT 复合物,这个 CCT (接触电荷转移复合物)可转变为 CTC (电荷转移复合物),并与 CCl_4 在光照下进行下述取代反应,生成胺正离子自由基盐:



关于 $\cdot \text{CCl}_3$ 自由基的进一步反应尚待研究。

4. 胺正离子自由基盐氧化肾上腺素的反应机理

胺正离子自由基盐将肾上腺素氧化成肾上腺素红的速度比叔丁基过氧化物对肾上腺素氧化的速度要快,见表 2。

表 2 肾上腺素的氧化速度

氧化剂	浓度 (mol/L)	时间 (min)	肾上腺素红的浓度 (mol/L)
叔丁基过氧化氢	1×10^{-2}	40	1.5×10^{-5}
DMT 胺正离子自由基盐	1×10^{-2}	40	5×10^{-5}

文献[5]已经证明这一氧化反应是自由基过程,而且只要用紫色产物不需要 O_2 的存在便可氧化肾上腺素。因此,我们认为氧化过程可能是胺正离子自由基盐(I)夺取活泼氢的过程,简略表示如下: I 从肾上腺素(II)的酚羟基上夺取一个氢原子,氮正离子则转移一个电子,生成胺和盐酸,肾上腺素则转变为自由基活性中间体(III):

[1] Evans, D. F., *J. Chem. Soc.*, 1953, 345.
[2] Tsubomura, H. and Mulliken, R. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**(1960), 5966.
[3] Ishida, H., Takahashi, H., Sato, H. and Tsubomura, H., *ibid.*, **92**(1970), 275.
[4] Hori, M., Itoi, H. and Tsubomura, H., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **43**(1970), 3765.
[5] 杨钢、曹维孝、冯新德, 科学通报, **31**(1986), 4: 268.
[6] Michaelis, L. and Granick, S., *J. Am. Chem. Soc.*, **65**(1943), 1747.
[7] 有机微量定量分析, 兰州大学化学系, 中国科学院上海药物研究所编著, 科学出版社, 1978, 183.
[8] Wu Jinguang, et al., *Scientia Sinica, Series B*, **25**(1982), 1159.
[9] Latowski, L. and Zelent, B., *J. Org. Chem.*, **44**(1979), 3559.