



如果不加肾上腺素,光照下 DMT 与  $\text{CCl}_4$  反应生成一紫色反应物。我们发现这一紫色反应物能将肾上腺素氧化。

图 2 表示了 DMT 浓度与氧化速度之间的关系。曲线 6 为不加 DMT 的情况,吸光度几乎不变,曲线 1~5 表明随 DMT 浓度增大,氧化反应明显加快。

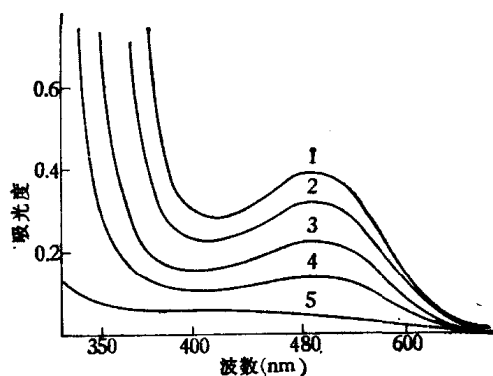


图 1 肾上腺素氧化产物的吸收光谱

8ml 无水乙醇, 2ml  $\text{CCl}_4$ , 0.5mg 肾上腺素。室温光照 50 分钟。[DMT] (M): (1)  $1 \times 10^{-1}$ ; (2)  $5 \times 10^{-2}$ ; (3)  $1 \times 10^{-2}$ ; (4)  $5 \times 10^{-3}$ ; (5) 0

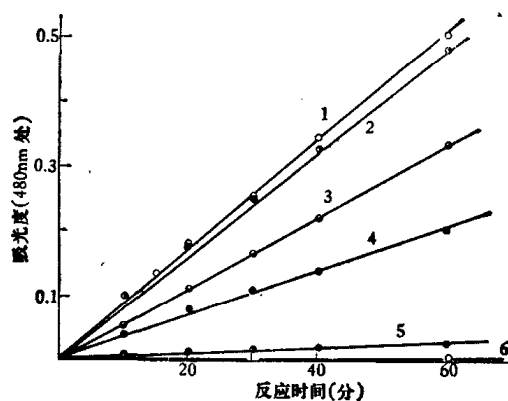
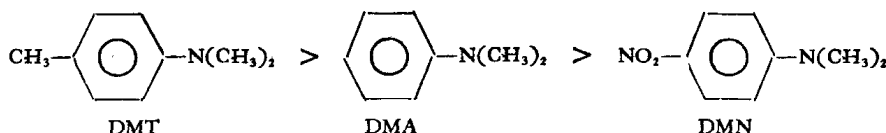


图 2 DMT 浓度对肾上腺素氧化反应的影响

[DMT] (M): (1)  $1 \times 10^{-1}$ ; (2)  $5 \times 10^{-2}$ ; (3)  $1.5 \times 10^{-2}$ ; (4)  $5 \times 10^{-3}$ ; (5)  $1.5 \times 10^{-3}$ ; (6) 0。其它条件同图 1

芳香叔胺结构的影响示于图 3, 次序是:



这表明给电子能力大的芳香叔胺促进氧化的作用也大, 这与芳香叔胺促进烯类单体聚合的次序是一致的<sup>[1]</sup>。

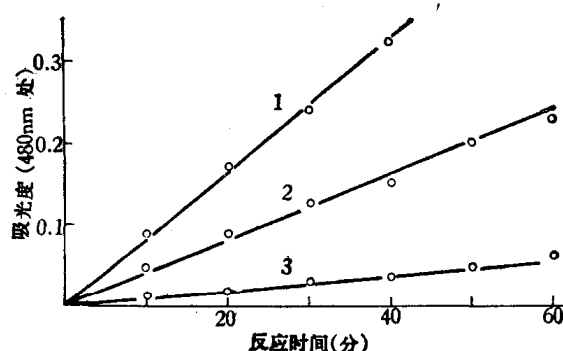


图 3 不同结构的芳香叔胺对氧化反应的影响

(1) [DMT] =  $5 \times 10^{-2}$  M; (2) [DMA] =  $5 \times 10^{-2}$  M; (3) [DMN] =  $3 \times 10^{-2}$  M。其它条件同图 1

芳香叔胺存在下的肾上腺素的氧化可能与胺— $\text{O}_2$  复合物有关。胺中氮原子上电子云密

度大,有利于胺-O<sub>2</sub>复合物的形成,从而有利于肾上腺素的氧化。

在芳香叔胺促进的肾上腺素光氧化反应中卤代烷的存在是必要的,不加卤代烷氧化反应不能进行。不同氯代烷对氧化反应的影响次序为: CCl<sub>4</sub>~CCl<sub>3</sub>CCl<sub>3</sub> > CHCl<sub>3</sub> > CHCl<sub>2</sub>CHCl<sub>2</sub> > CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> > CH<sub>2</sub>ClCH<sub>2</sub>Cl,基本上与单位碳原子上氯原子数目的次序一致。

**2. 肾上腺素氧化机理** DMT、CCl<sub>4</sub> 和 O<sub>2</sub> 存在下的肾上腺素光氧化反应为自由基过程。在反应体系中加入自由基捕捉剂,2,2,6,6-四甲基哌啶醇氮氧自由基(简称氮氧自由基)明显地抑制氧化反应的进行,如:加 10<sup>-3</sup> 摩尔氮氧自由基,氧化速度降低约一半。而加入单重态氧淬灭剂,如:2,5-二甲基呋喃和二氮杂双环[2,2,2]辛烷 (DABCO) 对氧化反应基本无影响。表明这一氧化反应是自由基机理而不是单重态氧的氧化机理。

CCl<sub>4</sub> 是容易光解的,会不会是光解反应产生的自由基促进肾上腺素的氧化呢? 我们进行了下列实验。CCl<sub>4</sub> 仅吸收低于 300 纳米波长的光,用硬质玻璃或 CuSO<sub>4</sub> 滤光液可以将这一区域的光滤除。滤光后,CCl<sub>4</sub> 的光解反应完全被抑制,而肾上腺素的氧化却仍然进行(见表 1),表明氧化并不是 CCl<sub>4</sub> 光解所致的。

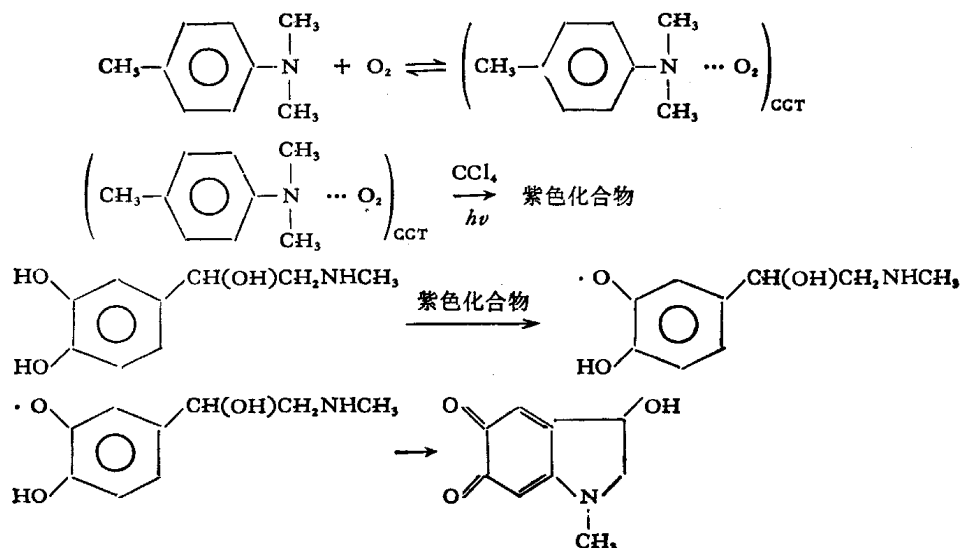
表 1 滤光条件下肾上腺素的氧化

| 光 照 条 件                               | 光照时间(分) | CCl <sub>4</sub> 光解 <sup>b)</sup> | 肾上腺素的氧化 |
|---------------------------------------|---------|-----------------------------------|---------|
| 直 接 光 照                               | 10      | +                                 | 进 行     |
| 硬质玻璃滤光                                | 60      | -                                 | 进 行     |
| CuSO <sub>4</sub> 滤光液滤光 <sup>a)</sup> | 60      | -                                 | 进 行     |

a) 0.1M 水溶液。

b) + 光解反应进行,加 AgNO<sub>3</sub> 产生 AgCl 沉淀; - 光解反应不进行,加 AgNO<sub>3</sub> 后无 AgCl 沉淀。

因此我们认为在芳香叔胺(以 DMT 为例)和 CCl<sub>4</sub> 存在下的肾上腺素氧化历程可能是:



即 DMT 与 O<sub>2</sub> 先形成 CCT (Contact Charge Transfer Complex), 然后在光照下, (DMT...O<sub>2</sub>)<sub>CCT</sub> 与强电子受体 CCl<sub>4</sub> 发生反应,转移一个电子给 CCl<sub>4</sub>, 从而生成紫颜色反应物,它具有氧化性,将肾上腺素氧化到肾上腺素红。

关于紫色反应物的结构及氧化反应机理将另文报道。

致谢：对中国科学院感光化学研究所吴世康研究员和王尔鉴研究员在本工作中的热情帮助，表示谢意。

### 参 考 文 献

- [1] 曹维孝、冯新德，高分子通讯，1980，6：357.
- [2] 冯新德，*The 2nd China, Japan Symposium on Radical Polymerization, Beijing, China, 1982*, 14.
- [3] 曹维孝、冯新德，高分子通讯，1982，2：96.
- [4] Evans, D. F., *J. Chem. Soc.*, 1953, 345.
- [5] Tsubomura, H. and Mulliken, R. S., *J. Am. Chem. Soc.*, 82(1960), 5966.
- [6] Tshida, H., Takahashi, H., Sato, H. and Tsubomura, H., *J. Am. Chem. Soc.*, 92(1970), 275.
- [7] Hori, M., Itoi, H. and Tsubomura, H., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 43 (1970), 3765.
- [8] Matsuda, R., Beppu, T. and Arima, K., *Agric. Biol. Chem.*, 43(1979), 1179.
- [9] Lyakhovich, V., Mishin, V. and Pokrovsky, A., *Biochem. J.*, 168(1977), 133.
- [10] Slawinska, D., *Photochem. Photobiol.*, 28(1978), 453.
- [11] Misra, H. P. and Fridovich, I., *Biol. Chem.*, 247(1972), 3170.
- [12] Green, S., Mazur, A. and Shorr, E., *J. Biol. Chem.*, 220(1956), 237.