

# 芳香叔胺与卤代烷光化学反应的研究

## ——肾上腺素的氧化

杨 钢 曹维孝 冯新德  
(北京大学化学系)

我们曾报道在微量氧存在下芳香叔胺可以引发含有 $\alpha$ -甲基或醚键结构的烯类单体的聚合,提出了胺-O<sub>2</sub>复合物的氧化-聚合机理<sup>[1-3]</sup>。

芳香叔胺作为电子给体与分子氧形成电荷转移复合物已有光谱证明<sup>[4-7]</sup>。从结构上看,胺-O<sub>2</sub>复合物中的分子氧若接受胺分子的一个电子便生成负氧离子自由基(O<sub>2</sub><sup>-</sup>)及胺正离子自由基。

肾上腺素是一个具有重要生理功能的儿茶酚衍生物,含有易被氧化的邻二酚结构,其氧化已有很多研究,并认为是通过O<sub>2</sub><sup>-</sup>机理<sup>[8-11]</sup>。胺-O<sub>2</sub>复合物能否氧化肾上腺素,文献未有报道。本文简要报道在四氯化碳存在下芳香叔胺促进的肾上腺素光氧化反应。

### 实 验 部 分

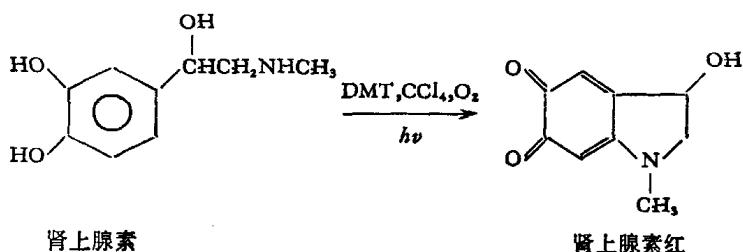
肾上腺素在无水乙醇中(含计量的胺和CCl<sub>4</sub>)的光氧化反应在室温下进行,光源为30瓦高压汞灯,照射距离为30厘米。采用分光光度法在480纳米波长处测定氧化产物肾上腺素红的吸光度A,由下式计算肾上腺素红的浓度C:

$$C = A / (\varepsilon \cdot l),$$

液池厚度l为1厘米,肾上腺素红在480纳米处有最大吸收,其摩尔消光系数为4020升/摩尔·厘米<sup>[12]</sup>。

### 结 果 与 讨 论

**1. 肾上腺素的光氧化** 我们发现CCl<sub>4</sub>和N,N-二甲基对甲苯胺(DMT)存在时,肾上腺素在光照下氧化速度明显加快,室温下几分钟便可以观察到反应溶液逐渐变红,测定溶液的可见光谱,最大吸收波长在480纳米(图1)。氧化反应可表示如下:



本文1984年12月28日收到。

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。

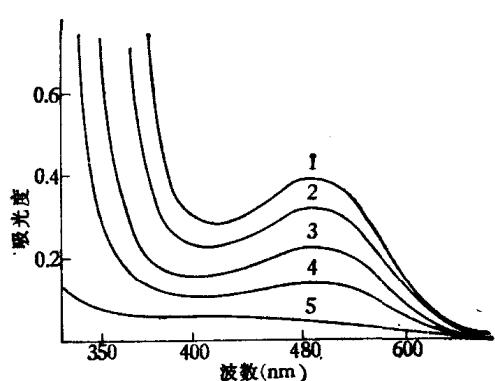


图 1 肾上腺素氧化产物的吸收光谱

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

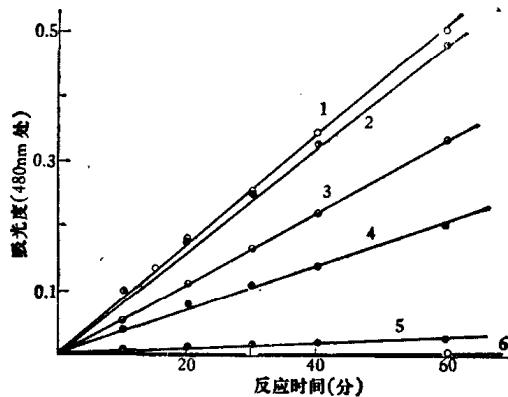
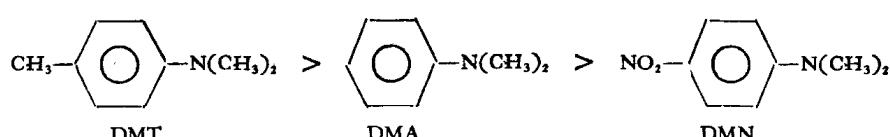


图 2 DMT 浓度对肾上腺素氧化反应的影响

[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>。

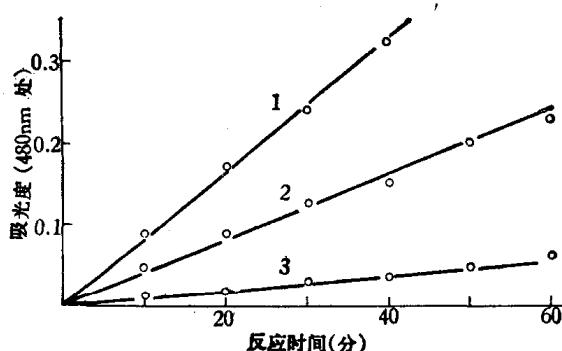


图 3 不同结构的芳香叔胺对氧化反应的影响

(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-O<sub>2</sub> 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。

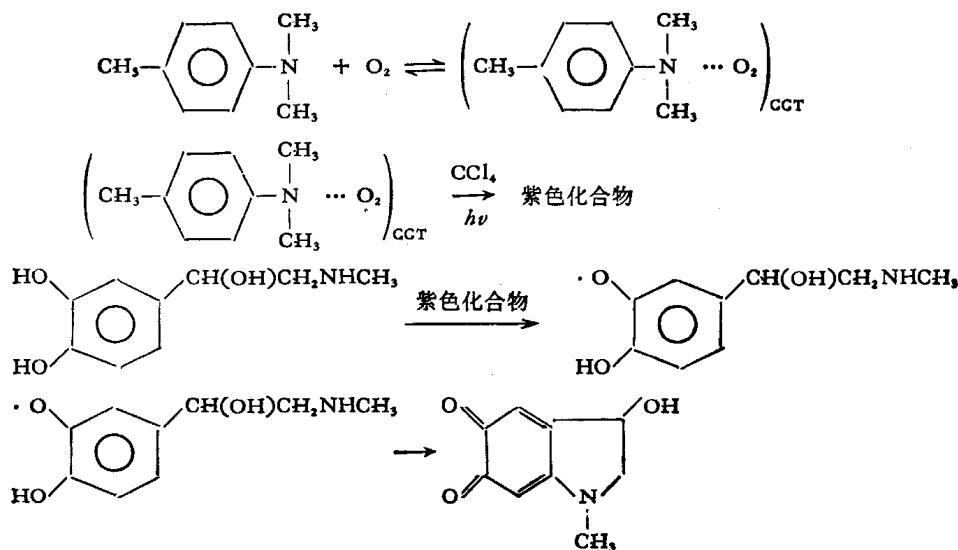
表1 滤光条件下肾上腺素的氧化

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.